

Impedanz von Deckschichten
mit Leitfähigkeitsgradient -
Theorie und Anwendung auf die passive
und aktive Titanelektrode

von

Norbert Müller

aus

Bamberg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Impedanz von Deckschichten
mit Leitfähigkeitsgradient -
Theorie und Anwendung auf die passive
und aktive Titanelektrode

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Norbert Müller

aus

Bamberg



Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.2.80

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Göhr

Zweitberichterstatter: Professor Dr. W. Jaenicke

Meiner lieben Frau
und meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1975 bis Oktober 1979 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Göhr, danke ich herzlich für die mir stets erwiesene Unterstützung. Seine wertvollen Anregungen und sein immerwährendes Interesse haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Zur Theorie der Deckschichtimpedanz</u>	5
2.1	Problemstellung und Einführung	5
2.2	Ableitung eines allgemeinen Ausdrucks	7
	für die Impedanz einer Deckschicht mit vertikalem Gradient der elektrischen Eigenschaften	
2.3	Diskussion verschiedener Deckschichtmodelle	12
2.3.1	Das diskrete Modell	12
2.3.2	Das Modell nach L. Young	14
2.3.3	Das Woods-Saxon-Modell	19
2.3.4	Das Modell von Sotnikov	22
2.4	Vergleich der Deckschichtmodelle	23
2.5	Ableitung eines Näherungsausdruckes	24
	für die Deckschichtimpedanz	
2.6	Vergleich der Theorie mit Impedanzen	34
	verschiedener Elektrodenmaterialien	
3.	<u>Meß- und Auswertemethode</u>	41
3.1	Meßzelle und Impedanzmeßeinrichtung	41
3.2	Das Optimierungsverfahren zur Auswertung	52
	der Kurven	

4.	<u>Experimentelle Untersuchungen an</u>	63
	<u>Titanelektroden</u>	
4.1	Untersuchte Systeme	63
4.2	Impedanzspektren des passiven Titans	63
4.2.1	Allgemeines	63
4.2.2	Messungen in anorganischen Medien	67
4.2.3	Messungen in organischen Medien	75
4.3	Impedanzspektren des Titan in	80
	korrosiven Medien	
4.3.1	Allgemeines	80
4.3.2	Die aktive Titanelektrode	84
4.3.3	Ableitung der Faraday-Impedanz für die	86
	aktive Ti-Elektrode	
4.3.4	Die teilweise passive Titanelektrode	95
4.3.5	Ableitung der Faraday-Impedanz für den	101
	teilweise passiven Zustand	
4.4	Messungen während des aktiv-passiv-Übergangs	114
5.	<u>Zusammenfassung</u>	119

Liste der verwendeten Symbole

Literaturverzeichnis

1. Einleitung

Untersuchungen der Grenzflächen Metall/Elektrolytlösung, die an verschiedenen Systemen durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß in den meisten Fällen mit dem Vorhandensein einer Deckschicht zwischen Metall und Lösung gerechnet werden muß. Seit langem ist bekannt, daß sich Metalle wie Zn, Al, Ti, Zr, Fe und Ag am Ruhepotential und bei anodischer Polarisation mit oxidischen Deckschichten überziehen¹⁾. Neu hingegen ist die Erkenntnis, daß sich sogar auf Platin sowohl am Ruhepotential als auch bei anodischer Polarisation oxidische Deckschichten bilden, die man mit Hilfe von Impedanzmessungen, Ellipsometrie oder der Dreiecksspannungsmethode erfassen kann /1,2,3,4/.

Oxidschichten auf Fe, Co, Ni und Pt untersuchten

A.I. Sotnikov e. al. /5/. I. Horkans und M.W. Sheifer /6/ betrachteten oxidische Deckschichten auf Mo, W, Re, Ru, Os und Ir. Sie wandten dabei die Dreiecksspannungsmessmethode an. L. Young bestimmte für die Nb-Deckschicht-elektrode mit einer Brückenschaltung Real- und Imaginärteil der Elektrodenimpedanz /7/. W. Beyer verwendete die Methode der Impedanzspektren, wie sie von H. Göhr und W. Meißner /8/ entwickelt wurde, um die Zr-Elektrode zu untersuchen /9/.

Das Verhalten der Ti-Deckschichtelektrode wurde bereits auf unterschiedliche Art experimentell erforscht.

D. Franz setzte die Schabemethode ein /10/, und B. Rivolta /11/ untersuchte anodische Oxidschichten auf Titan in verschiedenen Elektrolyten durch Elektronenbeugung.

Deckschichten können porös und glatt sein. Poröse Schichten besitzen eine große Oberfläche; chemische Reaktionen an der Oberfläche spielen hier eine große Rolle. Bei glatten

1) Die "Oxidhauttheorie" wurde bereits von Faraday aufgestellt (vgl. M. Faraday, Phil. Mag. 9, 53 (1836))

Deckschichten sind dagegen die Vorgänge in der Schicht bei elektrischen Messungen meist bestimmend. Glatte Schichten unterscheiden sich neben ihrer chemischen Zusammensetzung vor allem durch ihre Leitfähigkeit. Hinsichtlich der elektronischen Leitfähigkeit werden viele Zehnerpotenzen von leitenden über halbleitende bis zu isolierenden Deckschichten überstrichen. Die parallel zur elektronischen Leitfähigkeit auftretende Ionenleitfähigkeit der Schicht ist maßgebend für ihr Wachstum und für die Fähigkeit, die Metallauflösung zu unterbinden.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im wesentlichen auf glatte Deckschichten und Deckschichtmodelle für isolierende Schichten. Solche Schichten bilden sich auf Titan und vielen anderen Metallen wie Zr, Al, Nb, etc.

An Metallelektroden mit einer aufgewachsenen Deckschicht tritt eine Trennung zwischen Metalloberfläche und Elektrolytlösung auf. Mißt man an solchen Elektroden Impedanzen, so stellt man oft fest, daß deren Frequenzabhängigkeit nur ungenau durch eine "Ersatzschaltung" simuliert werden kann, in welcher der für die Änderung des Spannungsabfalls in der Schicht erforderliche Ladungsstrom als Umladung eines verlustfreien Kondensators beschrieben wird. Die Genauigkeit der Simulierung wächst dagegen oft beträchtlich, ohne die Beschreibung wesentlich zu komplizieren, wenn man den Kondensator durch einen Verlust-Kondensator mit frequenzunabhängigem Verlustwinkel ersetzt /1,12,13/. Aus diesem Grund wurde im Rechenprogramm zur Auswertung der Impedanzspektren ad hoc eine neue Art Schaltelement eingeführt. Seine Impedanz hängt gemäß

$$Z^* = 1 / (i\omega)^{1-p} C^* \quad (1)$$

von der Frequenz $f = \omega / 2\pi$ ab. Es tritt im Verlust-

Kondensator neben C^* ein weiterer Parameter p auf, der die Größe des Verlustwinkels $\psi = p \cdot \pi/2$ ($= p \cdot 90^\circ$) regelt, so daß der Phasenwinkel dieses Schaltelements unabhängig von der Frequenz folgende Größe annimmt:

$$\psi = - (1-p) \cdot \pi/2 = - (1-p) \cdot 90^\circ \quad (2)$$

p ist positiv und im Normalfall klein gegen 1; mit $p = 0$ geht (1) in die Impedanz einer verlustfreien Kapazität über.

Die Einführung dieses neuen Schaltelements schien zunächst dem sonst zugrundegelegten und bewährten Prinzip der Auswertung /8,14/ zu widersprechen. Es sollten nämlich nur solche Schaltelemente zugelassen sein, die sich unmittelbar einem Teilvorgang an der Elektrode zuordnen lassen und dem dynamischen Verhalten dieses Teilvorgangs entsprechen. Weil jedoch das neue Schaltelement so oft in erstaunlicher Weise zu einer Verbesserung der Annäherung der experimentellen durch die theoretischen Spektren geführt hat, lag die Vermutung nahe, daß eine solche Zuordnung zumindest als Näherung besteht, aber noch nicht erkannt worden ist.

Ein Ziel der Arbeit ist daher einerseits die Rechtfertigung des Verlust-Kondensators als neues Schaltelement auf theoretischem Weg, andererseits der Versuch, möglichst genaue Daten über Elektrodenimpedanzen zu ermitteln, die solche Verlust-Kondensatoren aufweisen. Als Modellsystem für die experimentellen Untersuchungen eignet sich Titan in verschiedenen Elektrolytlösungen, da hier eine sehr stabile, passivierende Oxidschicht mit entsprechendem Verhalten /10,15/ erzeugt werden kann. Die speziellen Untersuchungen an diesem Werkstoff, der wegen seiner

Resistenz auch technisch eingesetzt wird, können in allgemeine Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des Metalls eingebettet werden. Hierdurch wird diese Arbeit in Zusammenhang gebracht mit laufenden Forschungsvorhaben über Passivitäts- und Korrosionseigenschaften von Metallen /16/, sowie über vergleichende Untersuchungen über Lochfraßkorrosion /9/.

2. Zur Theorie der Deckschichtimpedanz

2.1 Problemstellung und Einführung

Bei den folgenden Überlegungen kann man von der nahe-
liegenden Annahme ausgehen, daß ein Gradient der elektri-
schen Eigenschaften in x-Richtung senkrecht zur Elektroden-
oberfläche in der Deckschicht auftritt. Änderungen in der
Schicht ist die elektrische Leitfähigkeit σ oder auch die
relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r unterworfen. Sie führen
zu einer entsprechenden Ortsabhängigkeit der Zeitkonstante,
die aus diesen beiden Größen gebildet werden kann.

$$\tau(x) = \epsilon_0 \epsilon_r(x) / \sigma(x) \quad (3)$$

Im Fall einer homogenen Schicht der Dicke d und der Fläche A
nimmt sie den ortsunabhängigen Wert $\tau = \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma = R \cdot C$ an.
Dabei ist der Widerstand durch $R = d / (A \sigma)$ und die Kapazität
der Schicht durch $C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d$ gegeben. Je nach der Orts-
abhängigkeit der Größen σ und ϵ_r , wird man mit einer im
allgemeinen frequenzabhängigen Änderung des Phasenwinkels
der komplexen Impedanz rechnen müssen.

Bei der aus Titandioxid im Zustand Anatas /10,17/ bestehen-
den Deckschicht wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit
der stöchiometrischen Zusammensetzung von verschiedenen
Autoren untersucht /18,19/. L. Singheiser und W. Auer
führen die ortsabhängige nichtstöchiometrische Zusammen-
setzung von TiO_2 auf Störungen im Anionen- und Kationen-
gitter zurück. Die Störungen im Anionengitter werden durch
Sauerstoffleerstellen gebildet; es besteht also ein Über-
schuß an Titanatomen, die Elektronen in das Leitungsband
des Halbleiters TiO_2 abgeben können. Sie fungieren als
Donatoren im Kristallverband, die eine sogenannte "Stör-
leitung" hervorrufen. Da die Störatome Elektronen abgeben,

nennt man diese Leitungsart n-Leitung. Die Fehlordnung im Kationengitter wird durch den Einbau von Titanatomen in Zwischengitterplätze gebildet. Sie können ebenfalls Elektronen abgeben und erfüllen daher die gleiche Funktion wie die überschüssigen Metallatome bei der Störung des Anionengitters. An der Metallseite sind die Titanatome sicher zahlreicher in der Schicht vorhanden, als es der Verbindung TiO_2 entsprechen würde, und ihre Dichte nimmt in die Deckschicht hinein ab. Bedingt wird diese Erscheinung durch den Aufwuchsprozeß der Deckschicht. Es besteht also am Metall zuerst eine metallatomreichere Schicht (z.B. aus $\text{TiO}_{1,9}$), die sich in ihrer Stöchiometrie zur Lösungsseite hin immer mehr der Verbindung TiO_2 nähert. Aus thermodynamischen Daten schloß D. Franz /10/ sogar auf das Vorhandensein einer TiO-Schicht direkt auf dem Metall. Ähnliche Annahmen machten H. Göhr und E. Lange bei der Deutung der Vorgänge bei der Passivierung des Eisens /20,21/. Hier wurde jedoch von zwei übereinanderliegenden Oxidschichten gesprochen, von denen die erste auf dem Metall liegende Schicht Metallauflösung zuläßt, während die nach dem Fladepotential entstehende zweite Oxidschicht erst den Passivzustand des Metalls herbeiführt. Für die Existenz überschüssiger Metallatome an der Grenzschicht Metall/Oxid in der Deckschicht spricht weiterhin die Tatsache, daß sich anodische Deckschichten auf Titan wie ein n-i-p-Leiter verhalten /22,23,24/. An der Metallseite liegt n-Leitung vor (Metallatome als Donatoren), an der Lösungsseite liegt p-Leitung vor, da hier Sauerstoffatome in das TiO_2 -Gitter eingelagert sind, die als Akzeptoren fungieren und zu verschiebbaren positiven Ladungen führen. Dazwischen liegt ein eigenleitendes Gebiet. W. Paatsch wies durch elektronenoptische Untersuchungen /25/ die Existenz der n-leitenden Zone nach.

Ähnliche Strukturen der Deckschicht wurden auch bei anderen Metallen gefunden; z.B. bei Al und Ta von I.W.A. Scholte und W.Ch. van Geel /26/, sowie von T. Sasaki /27/ und bei Zn von K. Huber /28/.

In Tab.1 sind einige Beispiele für die elektrische Leitfähigkeit von Titanoxiden angegeben.

Tab.1 Leitfähigkeit verschiedener Titanoxide /29/.

Oxid	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅	TiO ₂	TiO _{1,9995}	TiO _{1,995}	TiO _{1,75}
Leitfähigkeit	2500	0,03	0,55	10 ⁻¹⁷	0,1	0,8	100
in $\sigma / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$							

Die Leitfähigkeit hängt deutlich von der Zusammensetzung des Oxids ab. Sie reagiert sehr empfindlich auf den Sauerstoffgehalt des Oxids.

2.2 Ableitung des allgemeinen Ausdrucks für die Impedanz einer Deckschicht mit vertikalem Gradienten der elektrischen Eigenschaften

Befindet sich die Deckschicht also in einem nichtstöchiometrischen Zustand, so wird sie entsprechend ihrem ortsabhängigen chemischen Aufbau auch eine ortsabhängige Leitfähigkeit besitzen. Da die eingelagerten Metallatome gemäß $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{2+} + z e^-$ Leitungselektronen abgeben, ergibt sich eine Leitfähigkeit der Größe $\sigma = ne\mu/30$. Dabei ist n die Zahl der Ladungsträger pro Volumeneinheit, e die Elementarladung und μ die Beweglichkeit der Ladungsträger. Entsprechendes gilt für die p-Leitung. $n(x)$ und daher auch $\sigma(x)$ sind Funktionen der Ortskoordinate ¹⁾.

1) Bei den gegebenen experimentellen Bedingungen genügt es, die x-Koordinate zu betrachten und das System in y- und z-Richtung als homogen anzusehen.

Die Ortsabhängigkeit des spezifischen Widerstandes $\varrho = 1/\sigma$ der Deckschicht ist in Abb.1 schematisch dargestellt. An der Metallseite und der Lösungsseite nimmt der spezifische Widerstand ab, da hier die Anzahl der Ladungsträger größer ist. Liegt eine isolierende Deckschicht vor, so wird $\varrho(x)$ in der Schicht auf einen hohen Wert ansteigen (z.B. $10^{17} \Omega \text{ cm}$ bei TiO_2). Ist dagegen ein elektrischer Durchtritt durch die Schicht möglich, besitzt die Deckschicht in ihrer eigenleitenden Zone eine bestimmte Leitfähigkeit, so wird der Widerstand einen entsprechenden Wert erreichen. Eine Deckschicht muß nicht alle in Abb.1 dargestellte Zonen aufweisen. Untersuchungen von Oxidschichten auf Ti, Al und Pt in bestimmten Elektrolytlösungen haben gezeigt, daß eine p-leitende Grenzschicht nicht ausgebildet sein muß.

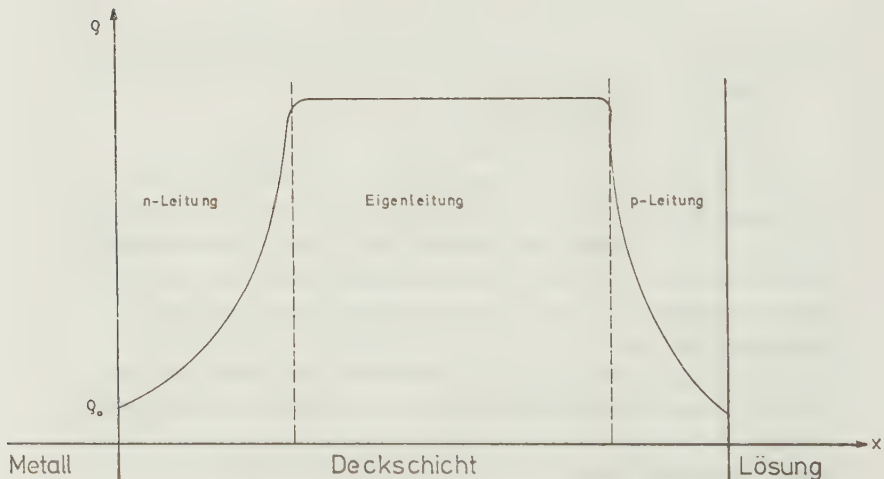


Abb.1 Darstellung des spezifischen Widerstandes als Funktion des Ortes in der Deckschicht.

Zur Ableitung einer Deckschichtimpedanz geht man folgendermaßen vor. Man teilt die Deckschicht fiktiv in horizontale Scheibchen der differentiellen Dicke dx auf (Abb.2). Diese haben bei einer Schnittfläche A mit der örtlichen Leitfähigkeit $\sigma(x)$ den differentiellen Widerstand

$$dR_g = dx / (A \cdot \sigma(x)) \quad (4)$$

und bei einer örtlichen relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r(x)$ die differentielle reziproke Kapazität

$$d(1/C_g) = dx / (A \epsilon_0 \epsilon_r(x)) \quad (5)$$

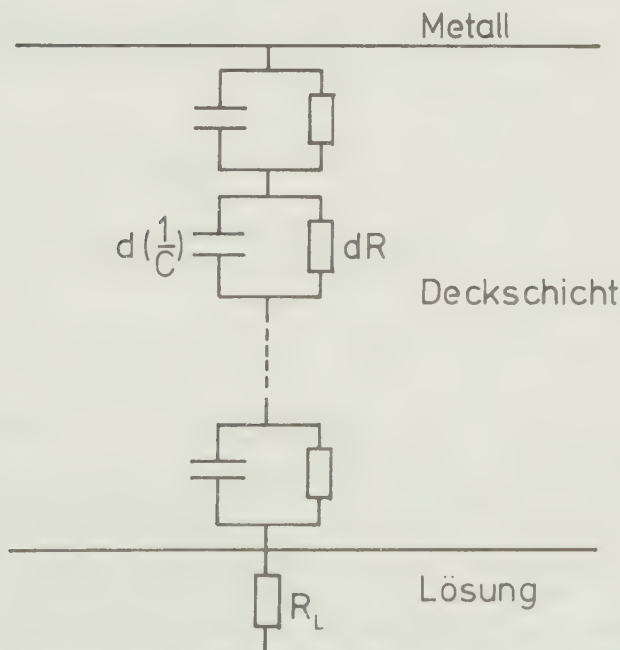


Abb.2 Aufteilung der Deckschicht in planparallele Scheibchen. Jedem Scheibchen kann ein RC-Glied zugeordnet werden. R_L ist der Widerstand des Lösungsmittels.

Die Impedanz Z_s der Deckschicht ergibt sich durch Integration der differentiellen Impedanzen

$$dZ_s = 1/(1/dR + i\omega/(d(1/C))) \quad (6)$$

über die Schichtdicke d zu

$$\begin{aligned} Z_s &= \frac{1}{A} \int_0^d \frac{dx}{\sigma(x) + i\omega \epsilon_0 \epsilon_r(x)} = \\ &= \frac{d}{A} \int_0^1 \frac{d(x/d)}{(1 + i\omega \tau(x)) \cdot \sigma(x)} \end{aligned}$$

mit der Zeitkonstanten $\tau(x)$ nach (3).

Die Ortsabhängigkeiten von $\sigma(x)$ und $\epsilon_r(x)$ lassen sich mit Hilfe der Mittelwerte des spezifischen Widerstandes und der Dielektrizitätskonstante

$$\bar{\sigma} = \int_0^1 \sigma(x) \cdot d(x/d), \quad \bar{\epsilon}_r = \int_0^1 \epsilon_r(x) \cdot d(x/d) \quad (7)$$

und den entsprechenden Gestaltfunktionen G_1 bzw. G_2 darstellen. $G_1(x/d)$ und $G_2(x/d)$ sind im Intervall $0 \leq x/d \leq 1$ definiert.

$$\sigma(x) = \bar{\sigma}^{-1} \cdot G_1(x/d), \quad \epsilon_r(x) = \bar{\epsilon}_r \cdot G_2(x/d) \quad (8)$$

Im allgemeinen wird man annehmen dürfen, daß die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r(x)$ wesentlich schwächer vom Ort abhängt¹⁾ als die Leitfähigkeit, die sich um viele Zehnerpotenzen ändern kann. G_2 wird dann wesentlich weniger als G_1 von seinem Mittelwert abweichen. Davon abgesehen lassen sich aber allgemein die beiden Gestaltfunktionen durch die Einführung einer geeigneten verzerrten Ortsfunktion auf eine einzige Gestaltfunktion, die zur Zeitkonstante τ gehört, reduzieren. Dies zeigt, daß sich

1) Für das reine TiO_2 in der Strukturform Anatas gilt $\epsilon_r \approx 48$; für Rutil gilt $\epsilon_r \approx 110$ /29/.

experimentell aus der Schichtabhängigkeit der Deckschichtimpedanz $Z_s(d)$ allein nur Aussagen über diese eine Gestaltfunktion ergeben können. Die verzerrte Ortskoordinate ξ wurde außerdem so normiert, daß $\xi(x=0) = 0$ und $\xi(x=1) = 1$ ist. Zu ihrer Definition gehen wir von

$$Z_s = R_s \int_0^1 \frac{G_2(x/d)^{-1} d(x/d)}{G_1(x/d)/G_2(x/d) + i\omega\tau} \quad (9)$$

aus, wobei

$$R_s = \bar{S} \cdot d/A, \quad \tau = \epsilon_0 \bar{\epsilon}_r \bar{S} \quad (10)$$

Schichtwiderstand und mittlere Zeitkonstante sind. Das Differential der Koordinate ξ setzen wir nun

$$d\xi = c \cdot G_2(x/d)^{-1} d(x/d) \quad (11)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$c = 1 / \int_0^1 G_2(x/d)^{-1} d(x/d) \quad (12)$$

der bei Ortsunabhängigkeit von ϵ_r den Wert 1 annimmt. Führen wir als neue Gestaltfunktion

$$G(\xi) = G_1(x(\xi)/d)/G_2(x(\xi)/d) \quad (13)$$

ein, so erhalten wir als entgeltige allgemeine Formel für die Deckschichtimpedanz

$$Z_s = R_s \cdot c^{-1} \int_0^1 \frac{d\xi}{G(\xi) + i\omega\tau} \quad (14)$$

worin $G(\xi)^{-1}$ die Abhängigkeit der Zeitkonstante $\tau(\xi)$ von

der verzerrten normierten Ortskoordinate ξ beschreibt (siehe (3)). Ist die Schicht homogen, so ergibt sich $G(\xi) = 1$ sowie $\xi = x/d$ und somit

$$Z_s(\text{homogen}) = 1/(1/R_s + i\omega C_s) \quad (15)$$

mit

$$C_s = \epsilon_o \epsilon_r A/d = \tau/R_s \quad (16)$$

Im folgenden wird zur Vereinfachung der Diskussion ϵ_r als ortsunabhängig angesehen. Dann gilt $G_2 = 1$ und $\xi = x/d$. Die Gestaltfunktion $G(\xi) = G_1(x/d)$ ist also in diesem Fall proportional zur Leitfähigkeit (siehe (8)).

2.3 Diskussion verschiedener Deckschichtmodelle

Wenn man sich ein Bild vom elektrischen Verhalten der Deckschicht machen will, muß man eine sinnvolle Annahme über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ortskoordinate machen. Aus der Literatur sind zwei Wege bekannt /5,7/. Es lassen sich jedoch noch andere Möglichkeiten angeben, zu einer Gestaltfunktion zu gelangen. Die einzelnen Deckschichtmodelle unterscheiden sich also nur durch ihre unterschiedlichen Gestaltfunktionen $G(x)$. In der folgenden Übersicht werden die Auswirkungen verschiedener Modellannahmen auf die Impedanzfunktion der Deckschicht aufgezeigt.

2.3.1 Das diskrete Modell

Beim diskreten Modell besteht zwischen $x = 0$ und $x = a$ eine konstante, endliche Leitfähigkeit. Von $x = a$ bis $x = d$ ist die Deckschicht nichtleitend. d sei die Schichtdicke (Abb.3). Setzt man $G(x)$ in (14) ein, so erhält man

die folgende Impedanz:

$$Z_S = 1/i\omega C_1 + 1/(1/R + i\omega C_2) \quad (17)$$

Dabei ist $C_1 = \epsilon_0 \epsilon_r A / (d-a)$, $C_2 = \epsilon_0 \epsilon_r A / a$ und $R = \rho_0 a / A$.
 ρ_0 ist der spezifische Widerstand am Ort $x = 0$, also an der Phasengrenze Metall/Oxid.

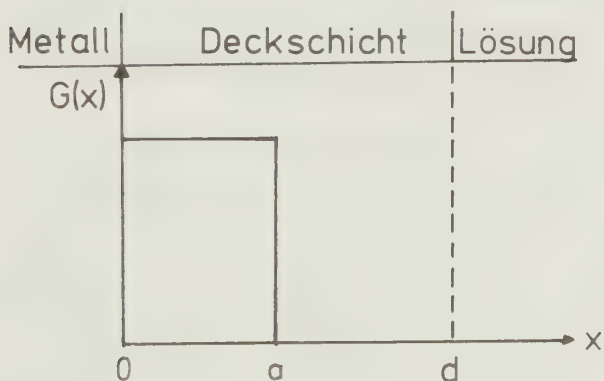


Abb.3 Gestaltfunktion für das diskrete Modell.

Die Leitfähigkeit ergibt sich aus $\sigma(x) = \bar{\sigma} G(x)$
 mit $\bar{\sigma} = 1/\bar{\rho}$ (siehe Gl. (8)).

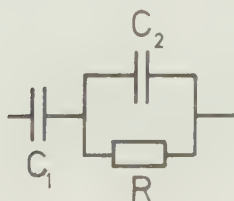


Abb.4 Äquivalentes Schaltbild für die Deckschichtimpedanz im Fall des diskreten Modells

Das RC-Glied entspricht dem elektrisch leitenden Gebiet zwischen $x = 0$ und $x = a$. Das nichtleitende Gebiet von $x = a$ bis $x = d$ führt zu einem in Serie liegenden Kondensator.

Das diskrete Modell mit einer Stufe in der Gestaltfunktion stellt das einfachste Deckschichtmodell dar. Es ist auf eine beliebige Anzahl von Stufen verallgemeinerbar. Die Anzahl der Stufen ist dann genauso groß wie die Zahl der RC-Glieder. Eine empirisch gegebene Funktion könnte durch die Stufenfunktion bis zu einer bestimmten Genauigkeit angenähert werden. Die zugehörige Impedanz wird dann durch eine genügend große Anzahl von hintereinandergeschalteten RC-Gliedern beliebig gut approximiert.

2.3.2 Das Modell nach L. Young

L. Young /7/ untersuchte die Impedanz des deckschichtbildenden Metalls Niob. Im Unterschied zu der in dieser Arbeit verwendeten Meßmethode untersuchte er die Impedanz des Systems nur in einem Frequenzbereich von 50 Hz bis 10^4 Hz. Er strebte außerdem keine Beschreibung des elektrischen Verhaltens durch eine Ersatzschaltung an und verzichtete damit auf eine Erfassung von eventuell vorliegenden Parallel- oder Serienreaktionen wie Adsorption, Metallauflösung, Korrosion, Diffusion u.s.w. Diese können jedoch bei Deckschichtsystemen eine wichtige Rolle spielen (vgl. 4.). Die Spektren wurden von L. Young getrennt nach Real- und Imaginärteil aufgenommen. Die Impedanz wurde als Zusammensetzung von einem frequenzabhängigen Realteil und einem frequenzabhängigen Imaginärteil erklärt. Die Aufspaltung der Deckschichtimpedanz in einen frequenzabhängigen Widerstand und eine frequenzabhängige Kapazität ist natürlich willkürlich.

In dieser Arbeit wird dagegen die Impedanz der Deckschicht durch ein einziges Schaltelement vertreten, das im Grenzfall einer homogenen, nichtleitenden Schicht in eine Kapazität übergeht. Das neue Schaltelement für die Deckschicht wird zunächst ohne Näherungen abgeleitet. Die Theorie ist dann auch auf leitende Deckschichten anwendbar. Messungen im Elektrolyt $1n\text{ NH}_4\text{F}$ werden zeigen (siehe 4.3), daß die in /7/ angenommenen Näherungen nicht in jedem Fall gerechtfertigt sind.

L. Young hat für die Gestaltfunktion folgenden funktionalen Zusammenhang angenommen:

$$G(x) = c \cdot \exp(-x/k) \quad (18)$$

Hierbei ist c ein Normierungsfaktor. Wir wollen im folgenden $c = 1$ setzen. G nimmt dann in $x = 0$ den Wert 1 an. In Abb.5 ist die Gestaltfunktion dargestellt.

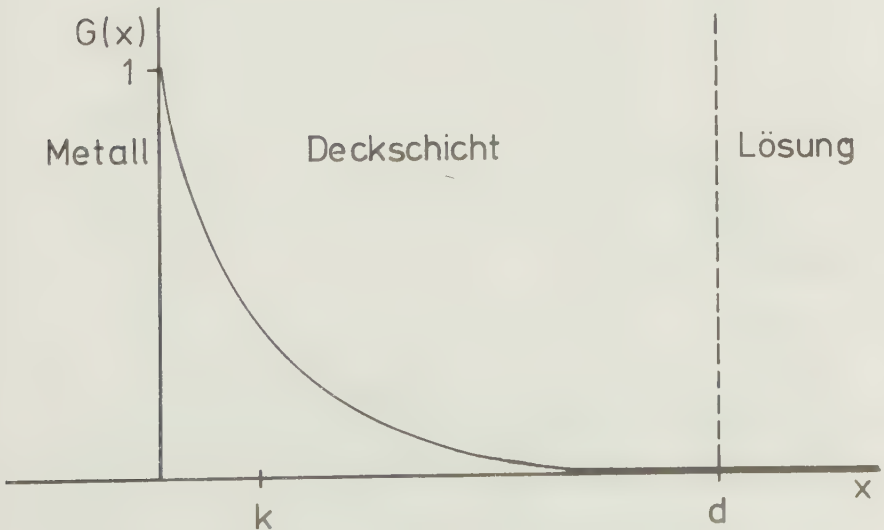


Abb.5 Gestaltfunktion $G(x)$ für das Youngsche Modell.

Die Funktion $G(x)$ ist in der Lage, sowohl das Verhalten einer n-leitenden Grenzschicht als auch einer p-leitenden Grenzschicht zu beschreiben. Es kann nämlich auf beiden Seiten des Oxids zu einem Abklingen der Ladungsträgerdichte in der Schicht kommen (siehe 4.2.1). Die Impedanzen der beiden Grenzzonen sind im Ersatzschaltbild in Serie zu schalten.

Setzt man (18) in das Integral (14) ein, so führt die Funktion $G(x)$ des Youngschen Modells zum folgenden Ausdruck:

$$Z_s = \frac{1}{i\omega C} \ln\left(\frac{1 + i\omega\tau e^{d/k}}{1 + i\omega\tau}\right) \quad (19)$$

C und τ sind gegeben durch: $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/k$ und $\tau = \epsilon_0 \epsilon_r \rho_0$. ρ_0 ist der spezifische Widerstand an der Phasengrenze Metall/Oxid also bei $x = 0$.

Abb.6 zeigt das Frequenzverhalten von Impedanzbetrag und Phasenwinkel für die Werte $k/d = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ und $0,1$ (Kurven für den Phasenwinkel von unten nach oben, für den Impedanzbetrag von oben nach unten). Auf der Abszisse ist $f \cdot \tau$, auf der Ordinate $|Z_s| C/\tau$ angetragen. Beide Größen sind dimensionslos. Die Kurven zeigen also das typische Frequenzverhalten der Young-Impedanz (siehe Gl. (19)) in Abhängigkeit vom Quotienten k/d , der von der Reichweite der Ladungsträgerkonzentration und der Dicke der Schicht abhängt.

Interessant ist das Verhalten des Phasenwinkels beim Youngschen Modell. Er ist, abhängig vom Wert k/d , in einem großen Frequenzbereich nahezu konstant und nimmt dort Beträge unter 90° an. Dieses Phänomen kann man bei allen Deckschichtelektroden beobachten und scheint charakteristisch für Deckschichtsysteme zu sein. Bei kleinen Werten des Quotienten ($k/d \leq 0,06$) - d.h. rasch abfallende Ladungsträgerdichte oder große Schichtdicke - kann man den Effekt besonders gut beobachten. Für $k/d = 0$ geht Z_s in eine verlustlose Kapazität über.

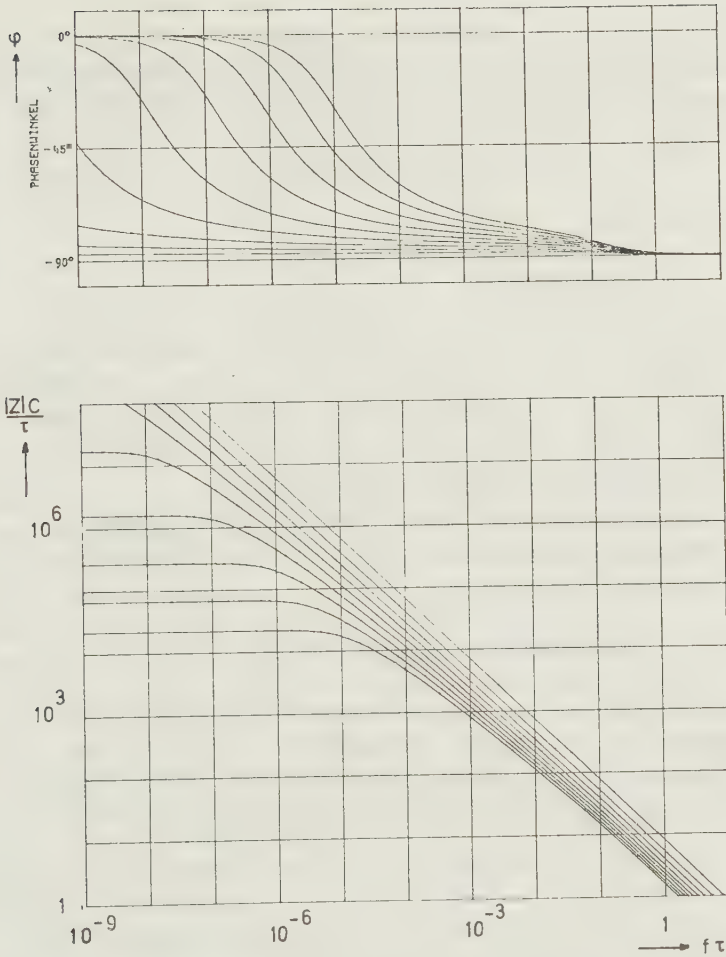


Abb.6 Betrag der Impedanz und Phasenwinkel,
wie sie aus dem Youngschen Modell folgen.
Verändert wurde der Quotient $\frac{k}{d} = 0,02; 0,04;$
 $0,06; 0,08; 0,1$ (Phasenwinkelkurven von unten
nach oben, Impedanzbetrag von oben nach unten).

Mit Hilfe der Formel für die Impedanz (19) kann man einen Ausdruck für den Phasenwinkel herleiten. Ich setze dabei voraus, daß die Schicht isolierend wirkt. Es gilt dann sicher:

$$\sigma(d) = \sigma_0 \gg \sigma(d) = \sigma_0 \cdot \exp(-d/k)$$

Daraus folgt:

$$\exp(d/k) \gg 1 \quad (20)$$

τ liegt im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-8} s. Man kann dann im Fall $\tau < 10^{-5}$ s und $k, d < 0,01$ annehmen, daß $\exp(d/k) \cdot \omega \tau \gg 1$ und $\omega \cdot \tau \ll 1$ gilt. ω liegt im Frequenzbereich zwischen 2π und $2\pi \cdot 10^4$ Hz. Das entspricht etwa dem Bereich, in dem fehlerfreie Messungen möglich sind.

Für den Phasenwinkel erhält man unter der Annahme der oben genannten Näherungen den folgenden Näherungs-
ausdruck:

$$\varphi = -90^\circ \cdot \left(1 - \frac{1}{\ln(\omega \tau) + d/k} \right) \quad (21)$$

Liegt der Quotient d/k im Bereich $d/k \gg \ln(\omega \tau)$, so bleibt der Phasenwinkel im gesamten Bereich, in dem die Deckschichtimpedanz bestimmend ist, nahezu konstant. Der Wert des Phasenwinkels ist in dieser Näherung:

$$\varphi = -90^\circ \cdot (1 - k/d) \quad (22)$$

Erfüllbar sind die oben genannten Forderungen sicher bei großer Schichtdicke ($d/k \gg 1$).

Tab. 1 soll zeigen, in welcher Intervallgröße $\Delta f \tau$ um einen angegebenen Wert $f_0 \tau$ und für einen bestimmten Quotienten k, d sich der Winkel φ um weniger als 1° ändert.

1)

Dabei wurde die Reihenentwicklung des arctg für große Argumente

$$\text{arctg}(x) = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{x} + \frac{1}{3x^3} - \frac{1}{5x^5} + \dots$$

benutzt und nach dem zweiten Glied abgebrochen.

Tab.2 Zahl der Zehnerpotenzen $\Delta \lg(f/\text{Hz})$ des Frequenzbandes, innerhalb der sich ψ um weniger als 1° ändert, bei verschiedenen Werten von k/d .
 $\lg$ steht dabei für den dekadischen Logarithmus

$\Delta \lg(f\tau)$		k/d		
		0,02	0,04	0,06
$f_0\tau$	10^{-9}	4,70	0,16	0,02
	10^{-6}	7,00	0,67	0,10
	10^{-3}	9,70	1,90	1,33

Unter bestimmten Bedingungen (siehe Tab.2) bleibt der Phasenwinkel also über mehrere Zehnerpotenzen der Frequenzskala konstant. Abb.6 zeigt diese Besonderheit der Deckschichtimpedanz nach dem Youngschen Modell für die Werte $k/d < 0,06$ deutlich. Die Gleichungen (21) und (22) geben also die theoretische Erklärung für das auf numerischem Weg gewonnene Resultat in Abb.6.

2.3.3 Das Woods-Saxon-Modell

Deckschichten, die aus zwei Schichten verschiedener chemischer Zusammensetzung bestehen, können grob durch das diskrete Modell angenähert werden, falls die zweite Schicht isolierend wirkt. In Wirklichkeit ist nämlich die Grenze zwischen den beiden chemischen Verbindungen oft nicht scharf gezogen, wie es das diskrete Modell verlangt. Die Verbindungen gehen im Grenzbereich langsam ineinander über. Mathematisch kann man ein solches Verhalten beschreiben durch ein Abrunden der Kanten, die im diskreten Modell vorkommen (siehe Abb.3). Die funktionale Form für die zugehörige Gestaltfunktion

liefert das sog. Woods-Saxon-Potential /31/, das in der Kernphysik Anwendung findet. Man erhält danach die folgende Gestaltfunktion für das Woods-Saxon-Modell:

$$G(x) = \frac{1 + \exp(-r/a)}{1 + \exp(-(x-r)/a)} \quad (23)$$

G ist so normiert, daß $G(0) = 1$ gilt. Bei $x = r$ ist $G(x)$ ungefähr auf den Wert $1/2$ abgefallen. Es gilt:

$$G(r) = (1 + \exp(-r/a))/2 \approx 1/2 \quad (24)$$

falls $r/a \gg 3$. Der Parameter a bestimmt die Steigung der Kurve an der Stelle $x = r$.

$$(dG/dx)_{x=r} = - \frac{1 + \exp(-r/a)}{4a} \approx - \frac{1}{4a} \quad (25)$$

Für r/a muß ebenfalls $r/a \gg 3$ gelten. Abb.7 zeigt für drei typische Werte a den Verlauf der Funktion $G(x)$. r behält dabei den konstanten Wert 1.

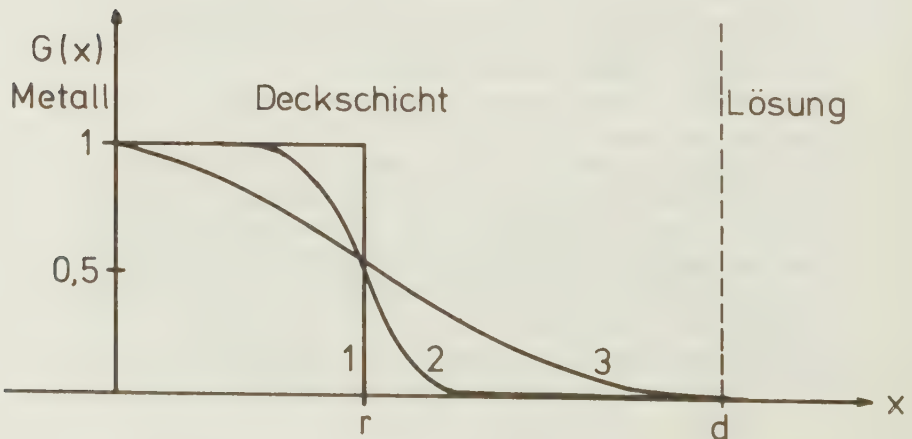


Abb.7 Gestaltfunktion für das Woods-Saxon-Modell.

Kurve 1: $a/r = 0$; Kurve 2: $a/r = 0,1$; Kurve 3: $a/r = 0,4$

Setzt man $a = 0$, so geht das Woods-Saxon-Modell in das diskrete Modell mit einer Stufe über.

Die zum Modell gehörige Impedanz der Deckschicht setzt sich entsprechend dem Verlauf der Funktion $G(x)$ aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Anteil besteht aus der Impedanz eines frequenzabhängigen Kondensators. Er ähnelt in seiner Form der Youngimpedanz. Für $(x-r)/a \gg 5$ fällt die Gestaltfunktion exponentiell und verhält sich daher in diesem Bereich wie die Gestaltfunktion der Young-Impedanz. Der zweite Anteil der Woods-Saxon-Impedanz ist ein RC-Glied, das mit einem frequenzabhängigen komplexen Faktor multipliziert wird. Beide Anteile sind in Serie zueinander geschaltet. Die in den beiden Summanden auftretenden komplexen Faktoren werden durch die abgerundete Form der Gestaltfunktion verursacht.

Die Impedanz für das Woods-Saxon-Modell lautet:

$$Z_S = \frac{1}{i\omega C_1} \frac{a}{d-r} \cdot \ln\left(\frac{1 + i\omega\tau_1}{1 + i\omega\tau_2}\right) + \frac{1}{i\omega C_2 + 1/R} \left(\frac{d}{r} - \frac{a}{r} \cdot \ln\left(\frac{1 + i\omega\tau_1}{1 + i\omega\tau_2}\right)\right) \quad (26)$$

Die logarithmischen Faktoren sind gleich. Die verwendeten Größen lassen sich mit Hilfe der Abkürzung $w = 1 + \exp(-r/a)$ folgendermaßen darstellen:

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d-r}, \quad C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{rw}, \quad R_2 = \frac{\rho_0 r}{Aw}, \quad \tau_1 = \epsilon_0 \epsilon_r \rho_0 / G(d) \quad (27)$$

und $\tau_2 = \epsilon_0 \epsilon_r \rho_0$

Im Grenzfall $a \rightarrow 0$ erhält man erwartungsgemäß den Ausdruck (17) für die Impedanz des diskreten Modells.

Bei welchen Systemen könnte man das Woods-Saxon-Modell nun anwenden? In der Hauptsache werden es sicher Elektroden sein, bei denen die Deckschicht aus einem Zweischichtensystem besteht. Auf Eisen bildet sich z.B. eine Doppelschicht, die auf der Metallseite aus Fe_3O_4 und auf der Lösungsseite aus Fe_2O_3 besteht /32/. Auch bei Kupfer beobachtet man "Zunderschichten", die metallseitig aus Cu_2O und auf der Außenseite aus CuO bestehen /33/. Die metallreichere Verbindung ist in jedem Fall an der Grenzschicht Metall/Deckschicht anzutreffen.

2.3.4 Das Modell von Sotnikov

A.I. Sotnikov entwickelte sein Modell zur Erklärung von Real- und Imaginärteil der Impedanzen für die Metalle Fe, Co, Ni und Pt /5/. Für den spezifischen Widerstand der Schicht hat er den folgenden funktionalen Zusammenhang angenommen:

$$\vartheta(x) = \bar{\vartheta} \left(\frac{1 + b/d}{x + b/d} \right)^{\gamma} \quad (28)$$

d gibt die Dicke der Schicht an, b, γ und $\bar{\vartheta}$ sind die Parameter des Modells. Setzt man den Ausdruck (28) in das Integral (14) ein, so erhält man mit Hilfe des Residuensatzes aus der Theorie der komplexen Funktionen die in /5/ angegebene Impedanz unter zwei einschneidenden Annahmen: $(b/d)^{\gamma} \ll 1$ und $(1 + b/d)^{\gamma} \gg 1$. Mit ihrer Hilfe kann man die Impedanz in die Form

$$Z_s = \frac{\bar{\vartheta} d}{A} (1 + b/d)^{-\gamma} \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{\Gamma \alpha}{\sin \pi \alpha} \frac{1}{(i\omega \tau)^{\alpha}} \quad (29)$$

bringen. α ist gegeben durch $\alpha = \frac{\gamma-1}{\gamma}$.

Die Impedanz für das Modell entspricht also einer Verlustkapazität mit dem Phasenwinkel $\varphi = -\alpha \cdot 90^\circ$. Allerdings sind die zur Berechnung der Impedanz verwendeten Annahmen nur in einem sehr beschränkten Bereich für den Parameter γ und den Quotienten b/d gerechtfertigt. Sie gelten nur für $b/d \approx 0,7$ und $\gamma \geq 10$.

2.4 Vergleich der Deckschichtmodelle

Wir fragen nun nach der Eignung der aufgeführten Modelle. Sicher beschreibt das diskrete Modell die wirklichen Verhältnisse zu ungenau. Würde man genügend viele Stufen hinzufügen, könnte man jede beliebige Meßkurve nachbilden. Ein solches Vorgehen ist jedoch vom theoretischen Standpunkt aus unbefriedigend, da sich eine große Zahl von Parametern im Ersatzschaltbild ergäbe, die keine physikalische Bedeutung mehr besitzen.

Das Youngsche Modell scheint am besten geeignet zu sein, die vorliegenden Meßkurven zu erklären. Es basiert auf physikalischen Grundlagen und ist vor allem in der Lage, den konstant verlaufenden Phasenwinkel über -90° zu erklären. Es ist ferner in der Lage, den ohmschen Anteil im Ersatzschaltbild zu erzeugen, der sich besonders bei tiefen Frequenzen bemerkbar macht. Eine deutliche Bestätigung für seine Richtigkeit erfährt das Youngsche Modell durch die Impedanzspektren des Systems $\text{Ti}/1\text{n NH}_4\text{F}$. Sie sind bis auf einen parallelliegenden Widerstand mit den Impedanzspektren des Youngschen Modells identisch (siehe 4.4).

Besteht die Deckschicht aus zwei chemisch verschiedenen Schichten, die sich teilweise überlappen, so sollte das Woods-Saxon-Modell eine Möglichkeit bieten, die Form der

Impedanzspektren zu erklären. Durch die Änderung der Parameter des Modells kann man die Impedanzfunktionen der vorliegenden elektrochemischen Situation anpassen.

Das Modell von Sotnikov hat drei Nachteile. Es enthält noch einen Parameter mehr als das Youngsche Modell. Im Grenzfall $b \rightarrow 0$, der bei einer isolierenden Schicht auftreten kann, ist die Näherung $(1 + b/d)^{\gamma} \gg 1$ nicht mehr haltbar und damit die Integration mit Hilfe des Residuensatzes in der angegebenen Form /5/ nicht mehr haltbar. Schließlich zeigen die experimentell gewonnenen Spektren einen Widerstand an, der parallel zur Verlust-Kapazität bzw. Youngimpedanz liegt. Dieser Widerstand kann durch das Modell von Sotnikov nicht begründet werden.

Da bei Titan und bei den als Beispiele herangezogenen Metallen Aluminium und Platin (siehe 2.6) kein Zweischichtensystem vorliegt, wird im Weiteren ausschließlich die Impedanzfunktion verwendet, die aus dem Youngschen Modell folgt.

2.5 Ableitung eines Näherungsausdrucks für die Deckschichtimpedanz

Impedanzmessungen an deckschichtbildenden Metallen haben es notwendig gemacht, eine Verlust-Kapazität der Form

$$Z^* = \frac{1}{(i\omega)^{1-p} C^*} \quad (1)$$

einzuführen, die sich durch den von 1 verschiedenen Exponenten $1-p$ von einer Kapazität unterscheidet und einen Verlustwinkel der Größe $p \cdot 90^\circ$ erzeugt. Man beachte, daß C^* bei der obigen Definition des Schaltelements nicht mehr die Dimension Farad besitzt.

Trotzdem wurde diese Darstellung gewählt, um weitgehende Analogie zur Impedanz eines verlustlosen Kondensators herzustellen.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß die Verlust-Kapazität zusammen mit einem parallelgeschalteten Widerstand die Young-Impedanz näherungsweise ersetzen kann.

Bei der Besprechung des Youngschen Modells (siehe 2.3.2) wurde gezeigt, daß der Phasenwinkel unter den für isolierende Deckschichten realistischen Annahmen $\omega \tau \cdot \exp(d/k) \gg 1$ und $\omega \tau \ll 1$ die Größe

$$\varphi = -90^\circ \cdot \left(1 - \frac{1}{\ln(\omega \tau) + d/k}\right) \quad (21)$$

annimmt und für $d/k \gg \ln(\omega \tau)$ übergeht in

$$\varphi = -90^\circ \cdot (1 - k/d). \quad (22)$$

Es liegt deshalb nahe den Parameter p in Gl. (1) zu interpretieren als:

$$p = \frac{1}{\ln(\omega \tau) + d/k} \quad (30)$$

Damit hängt p zwar von der Frequenz ab, nähert sich aber unter der zusätzlichen Voraussetzung $d/k \gg \ln(\omega \tau)$ dem frequenzunabhängigen Wert

$$p = k/d \quad (31)$$

p wird also im wesentlichen bestimmt durch den Quotienten aus der Halbwertsbreite k der leitenden Grenzsicht und der Dicke d der Deckschicht. p ist also durch Gl. (31) in seiner Auswirkung auf das Impedanzverhalten auf physikalische Größen der Deckschicht zurückgeführt.

Je weniger Ladungsträger die Schicht enthält d.h. je weniger Verluste durch das Auftreten Joulescher Wärme auftreten oder je dicker die Schicht ist, desto geringer ist die Abweichung der Schichtimpedanz vom Impedanzverhalten einer verlustfreien Kondensatorumladung. Damit ist die Frage nach der physikalischen Begründbarkeit des Verlust-Kondensators als Impedanzanteil einer Deckschichtelektrode beantwortet.

Im allgemeinen wird p von der Frequenz abhängen (siehe Gl. (30)). Die vorhandene Frequenzabhängigkeit ist jedoch wegen der Logarithmusfunktion schwach ausgeprägt. Die berechneten Kurven (Abb.6) zeigen, daß der Term $\ln(\omega\tau)$ zu einer flachen Krümmung der Phasenwinkelkurve führt. Im Parameter p kommen zwei Größen aus dem Youngschen Modell vor. Er enthält den Quotienten d/k , der eher von der Schichtgeometrie abhängt und die charakteristische Zeit τ , die mit den mikroskopischen physikalischen Größen Dielektrizitätskonstante und mittlerem spezifischem Widerstand verbunden ist (siehe Gl.(10)).

Die Größe der Kapazität C in dem Ausdruck für die Young-Impedanz und der Wert für C^* aus Gl. (1) stehen in folgendem Zusammenhang, der sich aus der Formel (19) unter Berücksichtigung der oben genannten Näherungen ergibt:

$$C^* = C \cdot \omega^p / \sqrt{1/p^2 + (\pi/2)^2} \quad (32)$$

ω liegt im Frequenzbereich von 2π bis $2\pi \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ und p ist kleiner als 0,1. Damit bleibt $(\omega/\text{Hz})^p$ zwischen 1,2 und 3. Je kleiner p ist, desto enger wird der Spielraum für den Wert $(\omega/\text{Hz})^p$ auf dem angegebenen Frequenzintervall um den Wert 1. Man kann daher $(\omega/\text{Hz})^p$ durch einen Mittelwert

über den Frequenzbereich, der für die Messungen relevant ist, ersetzen.

$$(\omega / \text{Hz})^p \approx 0,5 ((2\pi)^p + (2\pi \cdot 10^4)^p) \quad (33)$$

Für $p = 0,1$ erhält man $(\omega / \text{Hz})^{0,1} = 2,1$; $p = 0,05$ ergibt $(\omega / \text{Hz})^{0,05} = 1,4$ und $p = 0,01$ führt zum Wert $(\omega / \text{Hz})^{0,01} = 1,1$.

Der Zusammenhang zwischen C^* und C ist also ungefähr folgender:

$$C^* \approx C \frac{(2\pi \text{ Hz})^p}{2} \frac{1 + 10^{4p}}{\sqrt{\frac{1}{p^2} + \left(\frac{1}{2}\right)^2}} \quad (34)$$

$p = 0,1$ führt z.B. auf den Zusammenhang $C^* = C \cdot 0,2$;
 $p = 0,05$ auf $C^* = C \cdot 0,1$ und $p = 0,01$ auf $C^* = C \cdot 0,01$.

Die Beispiele zeigen, daß (34) für $p \leq 0,01$ in die kürzere Beziehung

$$C^* = C \frac{k}{d} \quad (35)$$

übergeht.

Abb.6 ist zu entnehmen, daß die Young-Impedanz bei kleinen Frequenzen der angelegten Wechselspannung in eine Resistanz übergeht. Dies geschieht vor allem dann, wenn k/d Werte über 0,04 annimmt. Die Größe dieses asymptotischen Widerstandes läßt sich aus der exakten Formel für die Young-Impedanz (19) berechnen und lautet:

$$R^* = \frac{S_0}{A} \frac{k}{e} \quad (36)$$

Physikalisch gesehen ist dies der ohmsche Widerstand der Schicht bei angelegter Gleichspannung. Wie man an

den Impedanzspektren in Abb.6 erkennen kann, wirkt sich dieser Widerstand für $k/d > 0,04$ deutlich aus. Er kann in guter Näherung durch einen zum Verlust-Kondensator parallel geschalteten Widerstand berücksichtigt werden. Näherungsweise erhält man also für die Young-Impedanz folgenden Ausdruck, der für die meisten Ersatzschaltungen ¹⁾ die Deckschichtimpedanz ausreichend wiedergibt:

$$Z_s = \frac{1}{\frac{1}{Z^*} + \frac{1}{R^*}} \quad (37)$$

R^* ist ein Widerstand und Z^* eine Verlust-Kapazität der Form $Z^* = 1/((i\omega)^{1-p}C^*)$. Sie wird im Ersatzschaltbild durch folgendes Symbol dargestellt:

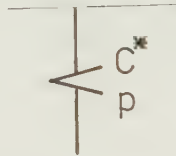


Abb.8 zeigt das zum Näherungsausdruck für die Deckschicht gehörige Ersatzschaltbild. Je kleiner der Parameter p ist, desto besser ist die Näherung.

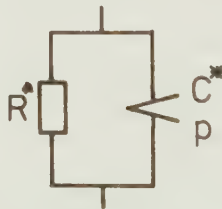
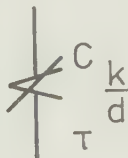


Abb.8 Ersatzschaltbild für den Näherungsausdruck zur Deckschichtimpedanz.

¹⁾ Eine Ausnahme bildet das System $Ti/1n NH_4F$

Um die Güte des Näherungsausdruckes für die Young-Impedanz zu testen, wurde ein rechnerischer Vergleich vorgenommen. In Abb.9 ist jeweils der Impedanzbetrag $|Z|$ und der Phasenwinkel φ für die Youngimpedanz vorgegeben (Impedanzbetrag durch Kreuze und Phasenwinkel durch Kreise). Mit Hilfe eines Optimierungsprogramms, das an späterer Stelle erläutert werden soll (siehe 3.2), werden nun die Parameter C^* und p für den Verlust-Kondensator und der Widerstand R^* so berechnet, daß die exakte Kurve (gewonnen aus der Young-Impedanz) und die Näherungskurve (nach Schaltbild Abb.8) möglichst gut übereinstimmen. Abb.10 zeigt die Schaltbilder für die exakten und die näherungsweise bestimmten Spektren. R_L ist der notwendigerweise auftretende Widerstand der Lösung. Die zugehörigen Parameterwerte sind in Tab.3 zusammengestellt. Für die Young-Impedanz wurde folgendes Symbol eingeführt:



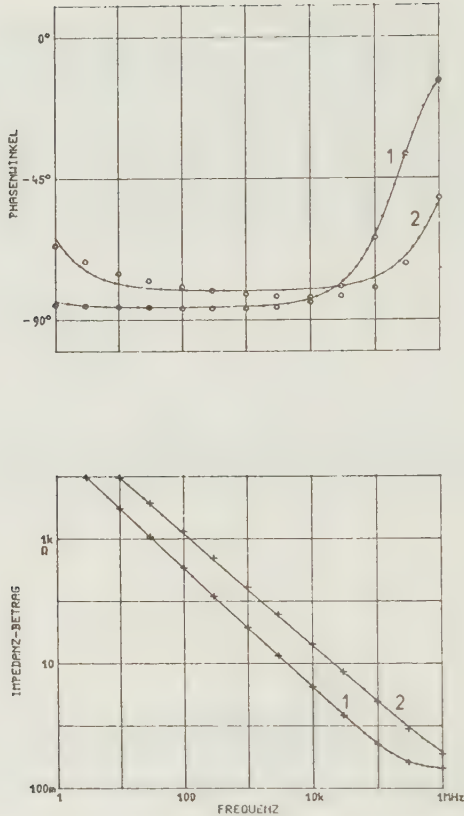


Abb.9 Durch Kreuze bzw. Kreise sind Impedanzbetrag und Phasenwinkel der Young-Impedanz für zwei verschiedene Fälle dargestellt. Kurve 1: $k/d = 0,04$; Kurve 2: $k/d = 0,1$. Die durchgezogenen Kurven folgen aus dem Näherungsausdruck (37) für die Young-Impedanz. Die Parameter des zugehörigen Schaltbilds (Abb.10) sind so berechnet, daß die Näherungskurven die exakten möglichst gut wiedergeben. (vgl. Tab.3).



Abb.10 Ersatzschaltbild (links) für die Young-Impedanz und (rechts) für die Näherungskurven.

Tab.3 Parameter R_L , C , k/d und τ für die Young-Impedanz und R_L^* , C^* ¹⁾, p und R^* für die Näherungskurven nach (37) (vgl. Abb.9).

	R_L/Ω	$C/\mu F$	k/d	τ/s	R_L^*/Ω	$C^*/\mu F$	p	R^*/Ω
Kurve 1	0,2	100	0,04	10^{-8}	0,2	6,3	0,04	$8 \cdot 10^5$
Kurve 2	0,2	100	0,10	10^{-8}	0,2	2,6	0,1	$2 \cdot 10^5$

Besonders auffällig ist die exakte Übereinstimmung des Parameters p mit dem Quotienten k/d . p gibt also in jedem Fall das Verhältnis der Reichweite der Ladungsträgerkonzentration zur Deckschichtdicke wieder. Der Widerstand R^* berücksichtigt sowohl den ohmschen Anteil der Young-Impedanz

- 1) Damit im weiteren Verlauf der Arbeit C^* ebenfalls in der Einheit Farad angegeben werden kann, wird das Schaltelement für den Verlust-Kondensator (1) in seiner dimensionellen Schreibweise etwas verändert.

$$Z^* = 1/(i\omega (1\text{Hz}/i\omega)^p C^*)$$

Der Zahlenwert des Parameters C^* bleibt dabei gleich.

bei Frequenzen unter ca. 10 Hz, als auch die doch vorhandene, abhängig von k/d schwach ausgeprägte, Frequenzabhängigkeit des Parameters p .

Das Größenverhältnis der Kapazitäten C und C^* gibt die oben angestellten Überlegungen ((32) ... (35)) ungefähr wieder.

Der rechnerische Vergleich (Abb.9) führt zu folgenden Ergebnis: Kurve 1 stellt eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen exakter Kurve und Näherungskurve dar als Kurve 2. Da die Untersuchung die Güte der Approximation für verschiedene Werte k/d demonstrieren soll, unterscheiden sich die exakten Kurven 1 und 2 nur im Wert des Quotienten k/d . Die Parameter R_L , C und τ wurden festgehalten. Man erkennt, daß für $k/d = 0,1$ die Differenzen zwischen exakter Phasenwinkelkurve und Näherungskurve (Kurve 2) dadurch zustandekommen, daß der exakte Phasenwinkel einen leicht geneigten Verlauf hat ¹⁾. Der Phasenwinkel der Näherungskurve hat dagegen keine Steigung ²⁾. Vertretbar ist die Näherung für die Deckschichtimpedanz also in der Form der Gleichung (37) mit konstantem, frequenzunabhängigem p für die Werte $k/d \leq 0,06$. Darüberhinaus kann die Verwendung des Näherungsausdruckes (37) trotzdem sinnvoll sein, wenn die Schaltelemente für die Deckschicht in einem Ersatzschaltbild mit weiteren Schaltelementen (z.B. für Durchtritt, Adsorption, Diffusion, o.ä.) verknüpft sind und nur für einen relativ kleinen Frequenzbereich bestimmend sind.

Das Ergebnis der obigen Betrachtungen kann man folgendermaßen zusammenfassen: Es ist möglich einen Impedanzausdruck für isolierende Deckschichten anzugeben. Er besteht aus der Impedanz, die sich durch die Parallelschaltung

1) Der Grund dafür ist die auf theoretischem Weg gefundene frequenzabhängigkeit des Parameters p (siehe (30)).

2) In der Näherungsimpedanz Z^* (1) soll p konstant und frequenzunabhängig sein. Die Phasenwinkelkurve verläuft daher waagrecht.

eines Verlust-Kondensators mit konstantem Verlustwinkel und eines Widerstandes ergibt. Dieses neue Schaltelement für die Deckschichtimpedanz ist physikalisch begründbar, wenn man einen Leitfähigkeitsgradienten der Form (18) in der Deckschicht annimmt. Der Parameter p gibt die Größe des Gradienten wieder. Die Kapazität C^* wird in erster Linie von der Dicke der Deckschicht bestimmt. Für $p \leq 0,01$ lautet der Ausdruck für die Kapazität:

$$C^* = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (38)$$

R^* hat die Bedeutung eines ohmschen Widerstandes der Deckschicht bei fließendem Gleichstrom. Er liegt in der Größenordnung $10^4 - 10^5 \Omega$. Es ist von Vorteil für die Erklärung der im Experiment gewonnenen Impedanzspektren, daß nun eine Deckschichtimpedanz zur Verfügung steht, die den unter 90° bleibenden Betrag des Phasenwinkels erklärt. Die Auswertung der Spektren in Abschnitt 4. ist nun in sinnvoller Weise möglich. Sie werden zeigen, daß man die Deckschichtimpedanz deutlich von anderen Anteilen der Ersatzschaltung (Adsorptionsimpedanz, Warburgimpedanz o.ä.) trennen kann.

Es kann nicht Ziel der Impedanzmessungen an Deckschichtelektroden sein, mikroskopische Parameter der Schicht zu messen. Es eröffnet sich aber die Möglichkeit, den Einfluß der Schicht auf die Impedanz zu analysieren und von anderen Reaktionen an der Elektrode zu separieren. Man erhält dann Information über die Struktur der Deckschicht oder kann Vorgänge studieren, die parallel oder in Serie zum Strom in der Schicht ablaufen.

1) ϵ_0 hat den Wert $8,859 \cdot 10^{-14} \text{ A} \cdot \text{s}/(\text{V} \cdot \text{cm})$; ϵ_r liegt zwischen 48 und 110 (vgl. Anm. 1 S. 10); $A = 0,79 \text{ cm}^2$ ohne Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit.

2.6 Vergleich der Theorie mit Impedanzen verschiedener Elektrodenmaterialien

Vier Beispiele für Deckschichtimpedanzen sollen nun Richtigkeit und Grenzen des in 2.5 gefundenen Näherungsausdruckes für die Deckschichtimpedanz aufzeigen. Es wird sich ergeben, daß der exakte Impedanzausdruck - die Young-Impedanz (19) - sich in jedem Fall für die Beschreibung der Spektren gut verwenden läßt, daß in manchen Fällen allein der exakte Ausdruck zu einer befriedigenden Annäherung der experimentellen Kurven führt.

Beispiel 1: Ti in LiOCl in 98% HClO₄ bei 25°C,
Potential $E_{\text{H}} = 0$ V gegen die Wasserstoff-
elektrode in der gleichen Lösung,
Strom $I_{\text{H}} = 0,5$ μ A (anodisch)

Abb. 11 zeigt das Impedanzspektrum, Abb. 12 die zugehörige Ersatzschaltung und Tab. 4 die Parameter der Schaltung.

Die Impedanz des Systems wird durch den Näherungsausdruck (37) ausreichend wiedergegeben. Der Widerstand R enthält sicher auch einen Durchtrittswiderstand, der parallel zum Schichtwiderstand liegt. Da der Durchtrittswiderstand kleiner ist als der Deckschichtwiderstand, kann man annehmen, daß sich der Wert für R in Tab. 4 auf den Durchtrittswiderstand bezieht. Liegen nämlich zwei Widerstände parallel, von denen der eine wesentlich kleiner ist als der andere, so ist der Wert des gesamten Widerstandes fast so groß wie der kleinere Widerstand ¹⁾.

Aus der Größe der Kapazität C leitet man eine Schichtdicke von $d = 0,2$ nm ab. Allerdings muß man beachten, daß Gleichung (48) für $p = 0,06$ nicht exakt gültig ist. Seit angegebenen Wert für d handelt es sich deshalb um eine größenordnungsmäßige Angabe.

¹⁾ $R_{\text{ges.}} = 1/(1/R_1 + 1/R_2) = R_1/(1 + R_1/R_2) \approx R_1$,
falls $R_1 \ll R_2$.

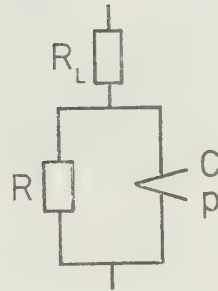
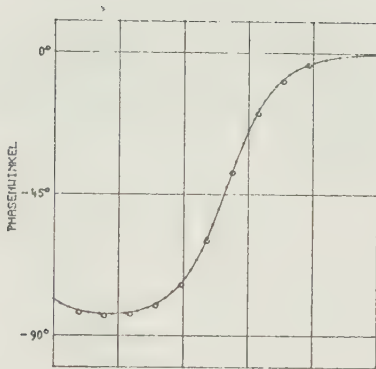
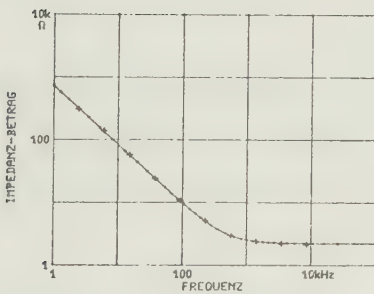


Abb.12 Ersatzschaltung für Beispiel 1 ¹⁾.



Tab.4 Größe der Schaltelemente in Abb.12

R/Ω	$C/\mu F$	p	R_L/Ω
6170	234	0,05	2,2

Abb.11 Impedanzspektrum des Systems in Beispiel 1.

¹⁾ Statt C^* und R^* wird im weiteren C und R verwendet.

Beispiel 2: Al in NaClO_4 , Potential $E_{\text{Al}} = 0,1$ mV gegen die H_2 -Elektrode in derselben Lösung, Strom $I_{\text{Al}} = 0,05 \mu\text{A}$ (anodisch) /34/.

Die Elektrode verhält sich in diesem Zustand völlig passiv. Abb. 1 zeigt das Impedanzspektrum für das passive Aluminium. Das Ersatzschaltbild von Abb. 14 dargestellt; Abb. 5 enthält die Parameter des Systems.

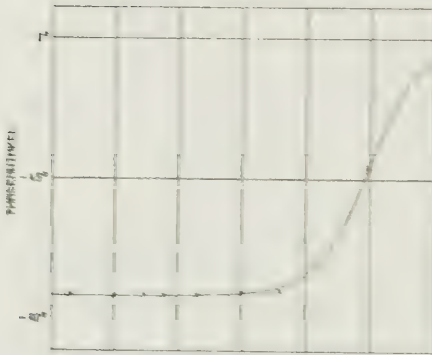


Abb. 14 Ersatzschaltung für Beispiel 2.

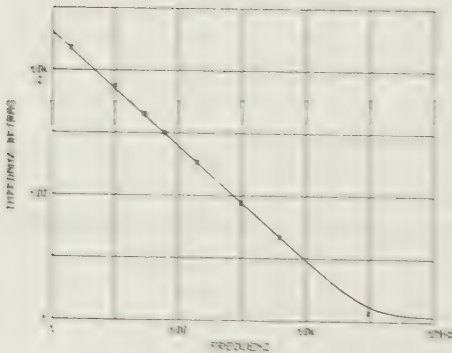


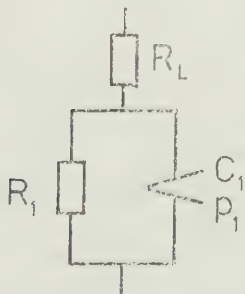
Abb. 5 Größe der Schaltelemente in Abb. 14

$C_{\text{m}} \mu\text{F}$	$R_1 \Omega$	$R_2 \Omega$
4,2	0,05	1,2

Auf den zur Verlust-Kapazität parallel liegenden Widerstand kann im Schaltbild für Beispiel 2 verzichtet werden, weil der Wert des Widerstandes so groß ist, daß er im Frequenzbereich über 1 Hz keine Auswirkungen auf das Spektrum hat. Der Grund dafür liegt in der großen Dicke der Al_2O_3 -Deckschicht auf dem Aluminium. Die Schichtdicke ist im Vergleich zu Beispiel 1 um einen Faktor 100 größer. Sie beträgt ca. 10 nm (siehe Größe der Kapazität C in Tab.5). Der p-Wert ist etwa so groß wie in Beispiel 1. Das Verhältnis vom leitenden Gebiet zur nichtleitenden Zone ist ungefähr gleich groß.

Beispiel 3: Pt/ 0,1n NaOH + 0,5 Na_2SO_4 , Potential $\varepsilon_- = 1$ V gegen die H_2 -Elektrode in der gleichen Lösung, anodisch polarisiert /1/.

Wie das Ersatzschaltbild zu diesem Beispiel (Abb.15) zeigt, besitzt auch Platin im anodischen Bereich eine oxidische Deckschicht. Sie konnte erst mit Wechselspannungsmeßmethoden /1/ entdeckt werden. Das Impedanzspektrum des Systems ist in Abb.16 dargestellt. Zur Annäherung der experimentellen Kurven genügen ein Verlust-Kondensator und ein Deckschichtwiderstand im Ersatzschaltbild. Tab.6 enthält die Parameterwerte für die Schaltelemente.



Tab.6 Zahlenwerte der Schaltelemente in Abb.15

$R/\text{k}\Omega$	$C/\mu\text{F}$	p	R_L/Ω
32	20	0,08	0,7

Abb.15 Ersatzschaltbild für Beispiel 3.

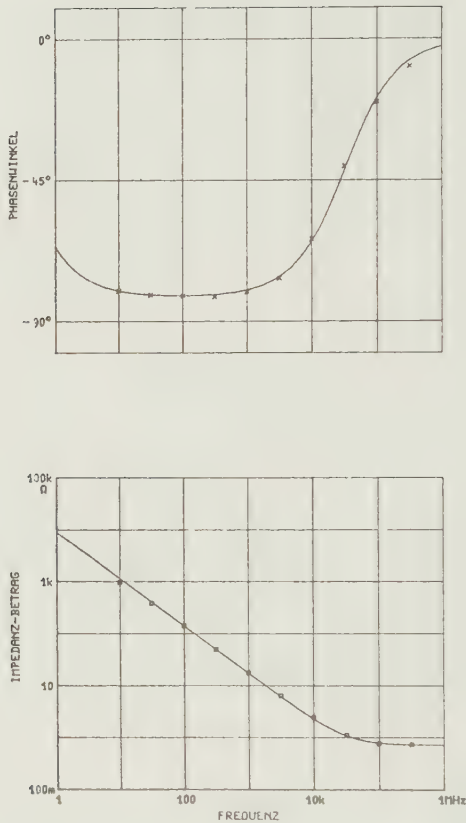


Abb.16 Impedanzspektrum des Systems in Beispiel 3

Beispiel 4: $\text{Ti} / 1\text{n NH}_4\text{F}$ bei 25°C , Potential $\varepsilon_- = 0\text{ V}$ gegen die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung, Strom $I_- = 7,5\text{ }\mu\text{A}$ (anodisch).

Bei diesem System führt der Näherungsausdruck für die Young-Impedanz im Gegensatz zu den Beispielen 1,2 u. 3 zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die deutlich vor-

handene flache Neigung der Phasenwinkelkurve kann nur durch den exakten Ausdruck für die Young-Impedanz (19) erzeugt werden. Der Phasenwinkel ψ , der durch die Umladung an der Deckschicht erzeugt wird, ist nicht mehr frequenzunabhängig. In Abb.17 ist das Impedanzspektrum dargestellt; Abb.18 zeigt das Ersatzschaltbild, in dem nun der Young-Verlustkondensator auftritt. Tab.7 enthält die zugehörigen Parameter.

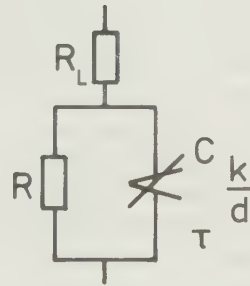
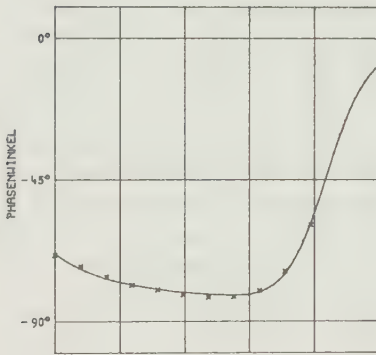
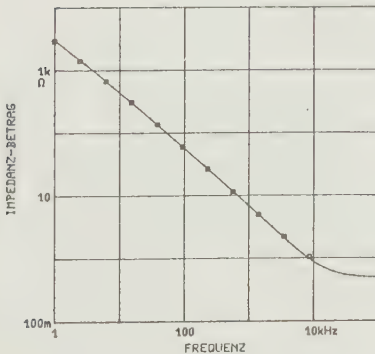


Abb.18 Ersatzschaltbild für
Beispiel 4



Tab.7 Zahlenwerte der Schaltelemente in Abb.18

$R/k\Omega$	$C/\mu F$	k/d	τ/s	R_L/Ω
32	280	0,08	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,5

Abb.17 Impedanzspektrum des
Systems in Beispiel 4

Der Grund für das Versagen der Näherung (37) im vorliegenden Fall liegt an dem relativ großen Wert des Parameters τ . Für Zeitkonstanten τ im Bereich über 10^{-5} s läßt sich die Näherung $\omega \tau \ll 1$, die zur Ableitung des Näherungsausdruckes (37) notwendig war, nicht mehr rechtfertigen, da bereits für Frequenzwerte über 10^4 Hz $\omega \tau$ den Wert 0,63 annimmt.

Wie man aus den Beispielen 1 bis 3 entnehmen kann, genügt zur Beschreibung der Deckschichtimpedanz meist eine Parallelschaltung von Verlust-Kondensator und Widerstand. Es gibt jedoch auch Systeme, (siehe Beispiel 4), die es erforderlich machen, den exakten Ausdruck für die Young-Impedanz (19) als Schichtimpedanz einzusetzen. Die Einflüsse der Doppelschichtumladung sind in diesen Verlust-Kondensatoren bereits enthalten. Es hängt von den Parametern der Schaltung ab, welchen Impedanzausdruck man für die Schichtimpedanz zu verwenden hat. Die exakte Impedanzformel wird immer dann notwendig, wenn die Phasenwinkelkurve in der Darstellung $\psi(f)$ gegen $\log f$ nicht waagrecht verläuft, sondern mit abnehmender Frequenz flach fällt (vgl. Abb.6).

3. Meß- und Auswertemethode

3.1 Meßzelle und Impedanzmeßeinrichtung

Für die Messungen in anorganischen Medien wurde eine Meßzelle aus Plexiglas und Teflon hergestellt (Abb.19). Im Boden des Meßgefäßes befindet sich die Versuchselektrode aus Titan. Zwei Röhren sind für den Anschluß einer Bezugselektrode vorgesehen, zwei weitere dienen als Gaseinlaß für die Spülung mit nachgereinigtem Stickstoff, um den Sauerstoffanteil in der Lösung gering zu halten. Der Gasaustritt erfolgt über ein "Blubberventil". Die Konstruktion des Bezugselektrodenanschlusses zur Potentialmessung und Potentialvorgabe durch den Potentiostaten wurde in /14/ ausführlich beschrieben.

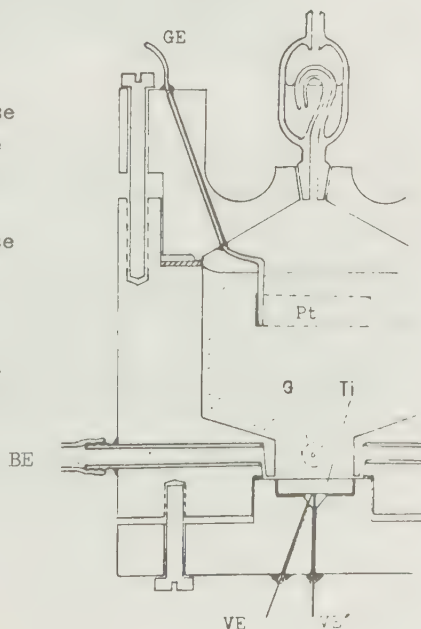
Die Gegenelektrode besteht aus Platin. Als Bezugselektrode für die Messungen in 1n H_2SO_4 wurde eine $Hg/HgSO_4$ -Bezugselektrode verwendet. Das Gefäß für diese Bezugselektrode ist aus Glas gefertigt (siehe Abb.20).

Abb.19 Teilschnitt durch die Meßzelle

VE, VE': Elektrische Anschlüsse der Versuchselektrode für Meßwertaufnehmer bzw. Potentiostat.

BE, GE : Elektrische Anschlüsse für Bezugselektrode und Gegenelektrode

G : Gaseinlaß bzw. Gasaustritt mit Blubberventil



Das Glasgefäß für die Bezugselektrode besitzt auf halber Höhe einen seitlichen Ausgang mit Fritte zum Anschluß der Potentialsonde mittels PVC-Schlauch (siehe Abb.20). Die Hg/HgSO_4 -Bezugselektrode weist gegenüber der Normalwasserstoffelektrode eine Spannung von 0,6158 V auf.

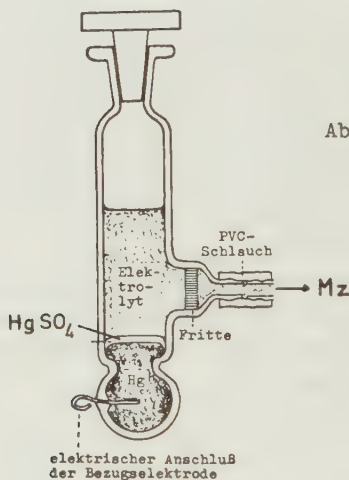


Abb.20 Querschnitt durch eine an die Meßzelle (Mz) angeschlossene Hg/HgSO_4 -Bezugselektrode.

Für die Messungen in 1n NH_4F und im Gemisch aus 1n NH_4F und 0,1n HF wurde eine Wasserstoffbezugselektrode im gleichen Elektrolyt benutzt. Das Gefäß hierfür ist aus einem Plexiglasblock hergestellt und so gebaut, daß man den Elektrolyt leicht und schnell auswechseln kann. Die Elektrode besteht aus einem platiniierten Platinblech. Abb.21 zeigt die Wasserstoffbezugselektrode für die Messungen in korrosiven Medien.

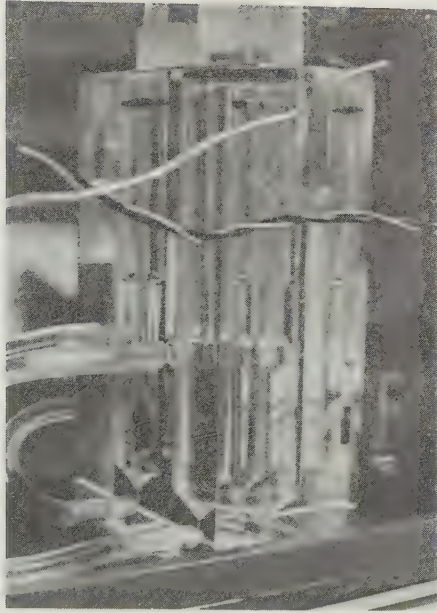


Abb.21 Wasserstoffbezugselektrode für die Messungen
in korrosiven Medien. Bezugselektrode und
Meßzelle enthalten den gleichen Elektrolyt.

Die beiden Gefäße für die Meßzelle und für die Bezugselektrode sind so konstruiert (siehe /45/), daß sie in den Meßeinschub einer Impedanzmeßapparatur eingebaut werden können, der sich während der Messung im Gerät befindet (Abb.22). Der Einschub enthält einen umschaltbaren Meßwiderstand, an dem das Stromsignal in ein Spannungssignal umgewandelt wird. Er läßt sich auf die Werte 1Ω , 100Ω und $1k\Omega$ einstellen und kann damit dem jeweiligen Impedanzbetrag angepasst werden. An der Rückseite des Meßeinschubs

befinden sich die Kontakte zur Meßwertübertragung in den Impedanzmeßwertwandler, sowie die Spannungsversorgung für den Impedanzwandler. An der Frontplatte des Einschubs sind Buchsen für die Verbindungsleitungen zum Potentiostaten und Gasdurchlässe vorgesehen.



Abb.22 Meßeinschub mit Meßzelle und Bezugsselektrode (oben);
Frontplatte des Meßeinschubs (unten).

Die Meßzelle für Messungen in organischen Medien besteht aus Glas (Abb.23), da die verwendete Ameisensäure Plexiglas angreift. Wegen ihrer Größe ist sie nicht mehr im Meßeinschub unterzubringen.

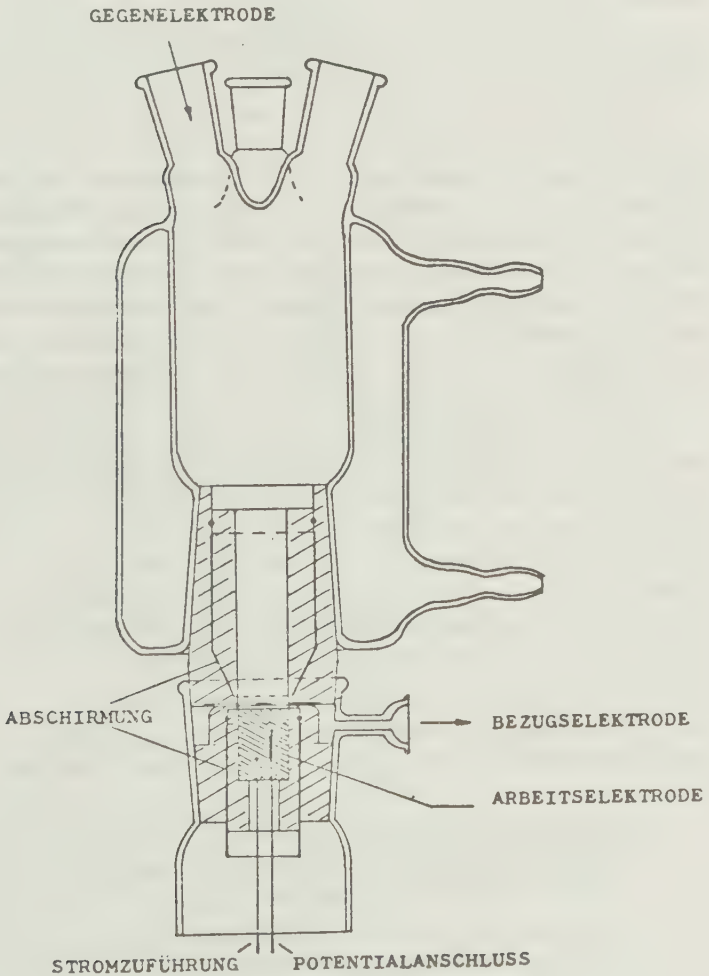


Abb.23 Meßzelle für Messungen in Ameisensäure

Die Arbeitselektrode der Meßzelle besteht aus Titan. Als Bezugsselektrode wurde eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten verwendet. H. Göhr und W. Beyer /35/ haben dieser von ihnen konstruierten Zelle eine Abschirmvorrichtung hinzugefügt, um kapazitive Kopplungen zwischen Bezugs- und Gegenelektrode abzuschwächen. Das doppelwandige Gefäß erlaubt es außerdem, den Elektrolyt mit Hilfe eines Thermostaten auf einer bestimmten Temperatur zu halten.

Im folgenden soll nun beschrieben werden, welche Messungen mit Hilfe der beschriebenen Meßzelle ausgeführt werden können. Untersuchungsmethoden für elektrochemische Systeme beruhen auf der Beobachtung des Zusammenhangs zwischen der anliegenden Spannung und dem dabei auftretenden Strom ¹⁾. Dies kann auf sehr verschiedene Art und Weise geschehen. Die einfachste Methode ist die Aufnahme stationärer Strom-Spannungskurven ²⁾. Dabei kann entweder potentiostatisch oder galvanostatisch vorgegangen werden. Es stellt sich ein bestimmter Zusammenhang $I = f(\xi)$ experimentell her ³⁾, der für das verwendete Versuchselektrodenmaterial charakteristisch ist. Solche Kurven wurden auch für Titan in den genannten Medien ausgeführt (siehe Abschnitt 4). Von einem Potentiostat wird eine veränderbare Spannung (mit Hilfe eines Scan-Generators) zwischen Arbeits- und Bezugsselektrode angelegt. Gemessen wird der über Arbeitselektrode, Elektrolyt und Gegenelektrode fließende Strom.

Eine einfache dynamische Untersuchungsmethode ist die sog. Dreiecksspannungsmeßmethode, bei der Spannungen angelegt werden, die wie bei einem gleichseitigen Dreieck

- 1) Man kann die Spannung vorgeben und den Strom messen (potentiostatische Bedingungen) oder umgekehrt die Stromstärke einstellen und die auftretende Spannung messen (galvanostatische Bedingungen z.B. Ladekurven).
- 2) Stationär heißt, man gibt dem System lange genug Zeit, bis alle zeitlichen Änderungen abgeklungen sind.
- 3) z.B. Kurven, wie sie durch die Butler-Volmer-Gleichung wiedergegeben werden.

linear steigen und fallen. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch. Es entsteht dabei eine geschlossene Kurve im ϵ -I-Diagramm, die bestimmte Strukturen zeigt. Die Interpretation solcher Kurven ist jedoch oft undurchsichtig.

In dieser Arbeit wird eine Meßmethode verwendet, die im Prinzip auf dem Anlegen kleiner Wechselspannungen zwischen Arbeits- und Bezugselektrode beruht. Die Amplitude der Wechselspannung soll dabei so klein sein (ca. 10 mV), daß sich das elektrochemische System in diesem Spannungsbereich linear verhält. D.h., die "Stromantwort" auf die angelegte Wechselspannung ist ebenfalls sinusförmig und ihre Frequenz stimmt mit der Frequenz der angelegten Wechselspannung überein. Der Wechselstrom zeigt im allgemeinen gegenüber der Wechselspannung eine Phasenverschiebung. Eine zu große Wechselspannung führt zu einer Verzerrung der Sinusform des Wechselstromes ¹⁾.

Man kann deshalb nur bei hinreichend kleiner Amplitude (lineares Verhalten des Systems) der Elektrode eine Impedanz zuordnen, die sich aus dem komplexen Quotienten von Spannung gegen die Bezugselektrode und Strom durch die Meßzelle ergibt.

$$Z = \frac{\epsilon_{\omega}}{I_{\omega}} \quad (39)$$

Da die angelegte Spannung komplex dargestellt werden kann

$$\epsilon_{\omega} = \hat{\epsilon} \cdot e^{i\omega t} \quad (40)$$

und sich der Strom durch

$$I_{\omega} = \hat{I} e^{i\omega t} \cdot e^{-i\varphi} \quad (41)$$

1) Eine harmonische Analyse der Stromfunktion würde zeigen, daß Anteile mit unterschiedlichem Frequenzgang beigemischt sind.

mit der gleichen Frequenz ausdrücken läßt, ist die Impedanz durch

$$Z = \frac{\hat{\epsilon}}{\hat{I}} e^{i\psi} \quad (42)$$

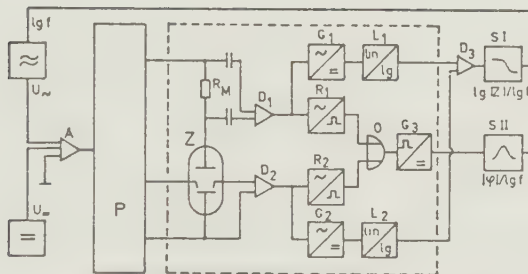
festgelegt. $\hat{\epsilon}$ und $\hat{I}$ sind komplexe Größen, die Impedanz ist deshalb ebenfalls komplex und kann in Real- und Imaginärteil oder Betrag und Phasenwinkel zerlegt werden.

Erste Untersuchungen dieser Art wurden schon von Kohlrausch /36/, Wien /37/ und Warburg /38/ durchgeführt. Fortgesetzt wurden diese Arbeiten durch Randles /39/ und Ershler /40/. Mit den theoretischen Grundlagen des Impedanzverhaltens setzten sich Gerischer /41/, Vetter /42/, Grahame /43/ und Epelboin /44/ auseinander.

Die Impedanzmeßmethode hat den Vorteil, daß man Aufschluß über das Frequenzverhalten der Elektrodenimpedanz in einem großen Frequenzbereich erhalten kann. Die gemessenen Impedanzspektren liefern Information über Mechanismus und Kinetik von Reaktionen an der Elektrode oder über Zustand und Zusammensetzung einer Deckschicht.

H. Göhr gab ein Meßverfahren an /8/, mit dem man die Impedanzspektren von elektrochemischen Systemen im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10^6 Hz aufnehmen kann. Die für dieses Verfahren konstruierte Apparatur /45/ wird in der vorliegenden Apparatur benutzt. Abb.24 zeigt ein Blockschaltbild der Apparatur /14/. Im Prinzip läßt sich die Funktionsweise des Meßgerätes folgendermaßen beschreiben: Der dekadische Logarithmus des Impedanzbetrages $|Z|$ wird durch Differenzenbildung der Logarithmen der Amplituden von Spannung $\hat{\epsilon}$ und Strom $\hat{I}$ bestimmt.

$$\log |Z| = \log |\hat{\epsilon}| - \log |\hat{I}|$$



Blockschaltbild der Apparatur zur Messung des Impedanzbetrags $|Z|$ und des Phasenwinkels φ

U_ω Frequenzgenerator (10 Hz-100 kHz gewobelt)

U_0 Gleichspannungsquelle

A Additionsverstärker (für Sollspannung)

P Potentiostat

R_M Meßwiderstand (für Wechselstromkomponente)

Z Meßzelle (Einschub-System) mit

1 Versuchselektrode

2 Bezugselektroden

1 Gegenelektrode

D_1 Breitband-Differenzverstärker für Stromsignal

G_1 Gleichrichter-Schaltung für Stromsignal

D_2 Breitband-Differenzverstärker für Spannungssignal

G_2 Gleichrichter-Schaltung für Spannungssignal

L_1 Wandler linear/logarithmisch für Stromsignal

L_2 Wandler linear/logarithmisch für Spannungssignal

D_3 Differenzverstärker (Ausgang: $\lg|Z|$)

S_I XY-Schreiber für $\lg|Z|/\lg f$

E_1 Wandler Sinus/Rechteck für Stromsignal

E_2 Wandler Sinus/Rechteck für Spannungssignal

O ODER-Gatter (Ausgang:periodische Rechteck-Impulse)

G_3 Mittelwertbildner (Ausgang:Phasenwinkel φ)

S_{II} XY-Schreiber für $\varphi/\lg f$

Abb.24 Blockschaltbild der Apparatur zur Messung des Impedanzbetrags $|Z|$ und des Phasenwinkels φ

Der Phasenwinkel φ wird mit einer logischen Schaltung /14/ gemessen. Die angeschlossenen Schreiber zeichnen $\log|Z|$ und φ gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz $\log f$ der angelegten Wechselspannung auf. Man erhält also im Experiment zwei Kurven: $\log|Z| = F(\log f)$ und $\varphi = H(\log f)$. Abb.25 zeigt zwei typische Meßkurven, wie sie von den angeschlossenen xy-Schreibern aufgenommen werden.

Der Wechselspannung $\mathcal{E}_{\sim}$ kann eine beliebige Gleichspannung von ca. - 10 V bis 10 V überlagert werden. Auf diese Weise ist es möglich, an einem bestimmten Punkt der Strom-Spannungskurve das Impedanzspektrum der Elektrode zu messen.

Aus der Form experimentell bestimmter Impedanzkurven kann man entnehmen, daß die Gesamtimpedanz in Teilimpedanzen unterteilbar ist. Dies ist auf Grund des unterschiedlichen Frequenzverhaltens der verschiedenen Typen von Teilschritten chemischer Reaktionen möglich. Jeder Teilimpedanz wird ein Teilschritt ¹⁾ zugeordnet. Da diese Teilimpedanzen in der Regel ²⁾ Schaltelementen der Elektrotechnik entsprechen und je nach dem vorhandenen Mechanismus in Serie oder parallel verlaufen, kann man die Impedanz des Systems übersichtlich in Form eines Ersatzschaltbildes angeben.

Bei der Messung von Deckschichtimpedanzen tritt eine Besonderheit auf. Auf Grund ihres hohen Gleichstromwiderstandes variiert der Wechselstromanteil $I_{\sim}$ des Gesamtstromes während des Wobbelns der angelegten Wechselspannung in einem sehr großen Bereich (im allgemeinen 5 Zehnerpotenzen). Der in /8/ angegebene Messwiderstand

- 1) Beispiele sind: Durchtritt, Diffusion oder, wie in dieser Arbeit betrachtet, Bewegung von Ladungsträgern in der Deckschicht und Änderung der aktiven Oberfläche.
- 2) Ausnahmen sind: Warburgimpedanz, Verlustkapazität, o.ä. H. Göhr hat gezeigt /46/, daß bei einem allgemeinen Zweischrittmeehanismus der analytische Ausdruck für die Impedanz nicht mehr so zerlegt werden kann, daß er einem Schaltbild entspricht, bei dem jedem Schaltelement ein bestimmter Teilschritt zugeordnet werden kann.

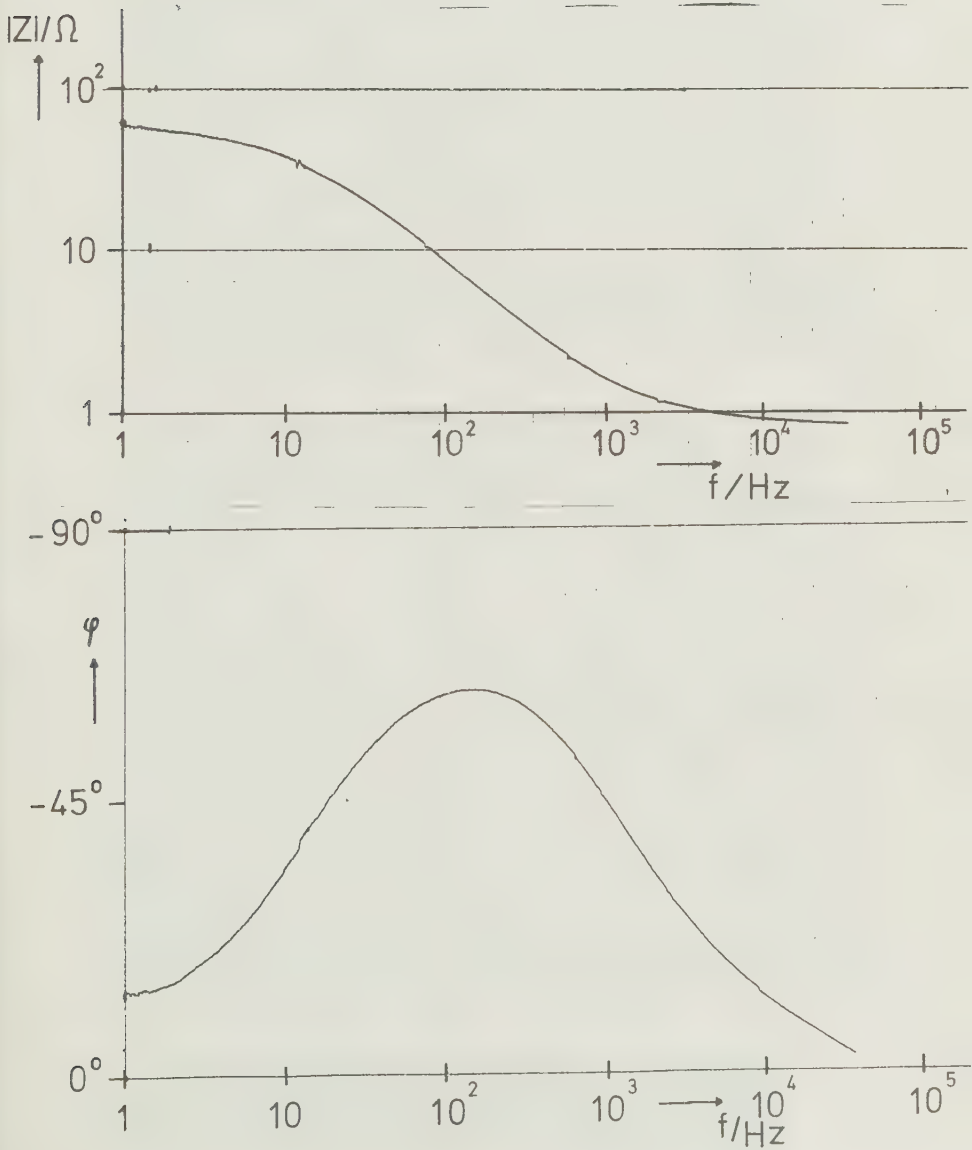


Abb. 25 Typische Impedanzspektren (gemessen am System $\text{Ti}/\text{In NH}_4\text{F}$)

(vgl. Abb.24) darf deshalb nicht für die ganze Messung fest gewählt werden, sondern muß während des Meßvorgangs mehrmals umgeschaltet werden, um der momentanen Impedanz des Systems angepaßt zu werden. Bei kleinen Frequenzen liegt meistens eine betragsmäßig hohe Impedanz vor (ca. $5 \text{ k}\Omega$). Der Widerstand R_M beträgt deshalb in diesem Bereich $1 \text{ k}\Omega$. Mit zunehmender Frequenz macht sich der Einfluß der Doppelschicht bzw. Deckschicht bemerkbar, was zu einer Erniedrigung des Impedanzbetrages führt. Der Meßwiderstand muß daher auf 100Ω bzw. 10Ω heruntergeschaltet werden. Der Schalter für den Meßwiderstand ist an der Frontplatte des Meßeinschubs untergebracht (siehe Abb.22).

3.2 Das Optimierungsverfahren zur Auswertung der Kurven

Die Impedanzspektren können innerhalb eines maximalen Frequenzbandes von 1 Hz bis 10^6 Hz aufgenommen werden. Sie enthalten daher viel Information, die man mit dem folgenden Verfahren aufdecken kann:

Die gemessene Impedanz wird durch die Impedanz eines elektrischen Netzwerks, genannt Ersatzschaltbild, möglichst gut nachgebildet. In diesem Netzwerk treten verschiedene Schaltelemente auf, von denen jedes einem elektrochemischen Vorgang zugeordnet werden kann ¹⁾. Ein Widerstand kann z.B. einer Durchtrittshemmung, eine Kapazität der Doppelschichtumladung und eine Verlust-Kapazität der Doppelschichtumladung mit dazwischenliegender Deckschicht entsprechen. Die Hemmung des Prozesses drückt sich in der Größe der zugehörigen Parameter aus. Die meisten Schaltelemente besitzen einen Parameter (Widerstand, Kapazität oder Warburgimpedanz), manche beinhalten jedoch auch zwei oder drei Parameter (Verlust-Kondensator,

¹⁾ Damit ist das Grundprinzip der Auswertemethode umrissen. Es sollen deshalb keine Impedanzfunktionen oder Schaltelementkombinationen im Ersatzschaltbild auftauchen, die sich nicht physikalisch oder chemisch begründen lassen (vgl. Ableitung der Deckschichtimpedanz Kap.2.).

Nernst-Impedanz oder Young-Verlust-Kondensator). Ein Rechenprogramm, das in Basic-Version von H. Göhr /47/ entwickelt wurde, setzt mit Hilfe von Codeziffern beliebige Schaltelemente zu beliebigen Netzwerken zusammen. Die Zahl der Parameter ist durch die Speicherkapazität des Rechners auf 64 begrenzt. Das Programm berechnet für eine beliebig gegebene Frequenz den zugehörigen komplexen Impedanzwert. Die Impedanzspektren können auch direkt über einen "Plotter" dargestellt werden. Für diese Arbeit wurde die Darstellung $\log|Z|$ und φ als Funktion von $\log f$ gewählt. Sie ist damit identisch zur Auftragung der experimentellen Impedanzspektren durch den xy-Schreiber. Lediglich der Maßstab der Auftragung kann unterschiedlich gewählt werden.

Neben dem Impedanz-Rechen- und -Zeichenprogramm enthält das Programm auch den Optimierungsteil. In ihm werden die experimentellen Impedanzspektren mit den Spektren des vermuteten Ersatzschaltbildes durch Optimierung der Parameterwerte verglichen und möglichst gut in Übereinstimmung gebracht. Dazu werden aus den experimentellen Kurven an N Meßpunkten ($i = 1, 2, \dots, N$) die Werte $f_i; |Z|_i; \varphi_i$ eingegeben. $|Z|_i$ ist der Impedanzbetrag und φ_i der Phasenwinkel bei der Frequenz f_i . Je mehr Werte eingegeben werden, desto zuverlässiger ist die Berechnung der Parameter des Ersatzschaltbildes. Das Rechenprogramm /47/ paßt in einem Optimierungsverfahren die Parameter der theoretischen Kurve der experimentellen Kurve an, so daß im besten Fall beide zur Deckung kommen. Ein Fehler von $0,3^\circ$ bis $0,5^\circ$ im Phasenwinkel und von 2% im Impedanzbetrag ist zulässig, da die Impedanzspektren nur bis zu dieser Genauigkeit gemessen werden können. Bei hohen und tiefen Frequenzen können

weitere Störfaktoren durch kapazitive Kopplungen bzw. verrauschte Signale ¹⁾ auftreten. Gelingt die Optimierung bis zu einer bestimmten Fehlergrenze nicht, so ist das Ersatzschaltbild falsch gewählt. Ist jedoch Übereinstimmung von experimentellen und theoretischen Kurven möglich, so ergeben die optimierten Parameter des Ersatzschaltbildes die Parameter der Teilschritte des elektrochemischen Prozesses im System an. Man erhält so Aufschluß über den Zustand der Elektrode, was besonders im Fall einer Deckschichtelektrode wichtig ist. Die Deckschichtablagerung auf der Oberfläche bestimmt hier Art und Größenordnung von Reaktionsmechanismen. Abb.26 zeigt, welche Arten von Impedanzelementen im Rechenprogramm enthalten sind.

1) Deckschichtelektroden haben einen hohen Gleichstromwiderstand. Man benötigt deshalb bei tiefen Frequenzen einen hohen Meßwiderstand ($R_M = 1 \text{ k}\Omega$) um das Stromsignal in ein Spannungssignal umzuwandeln. Das Rauschen liegt jedoch oft in der Größenordnung des Stromsignals und wird ebenfalls am Meßwiderstand in ein Spannungssignal gleicher Größenordnung umgewandelt. Die Meßapparatur mindert den Einfluß des Rauschens auf das Meßergebnis durch einen Mittelungsprozeß /45/.

ELEMENT			PARAMETER			IMPEDANZ $Z(w) = R(w) + i \cdot X(w)$ $w = \text{Kreisfrequenz}$	
Name	Symbol	Code	Name	Zeichen	Einheit	Realteil $R(w)$	Imaginärteil $X(w)$
Widerstand		1	Widerstand	R	Ω	R	0
Kondensator		2	Kapazität	C	F	0	$-1/(wC)$
Induktion		3	Induktivität	L	H	0	wL
Warburg-Impedanz		4	Diffusionsparameter	A	$\Omega s^{-1/2}$	$A/w^{1/2}$	$-A/w^{1/2}$
Kugel-Diffusions-Impedanz		5	Diffusionsparameter	A	$\Omega s^{-1/2}$	$A/w^{1/2} \cdot (1+x)/V(x)$	$-A/w^{1/2}/V(x)$
		5	Geschwindigkeitskonstante	k	s^{-1}	$x = (k/w)^{1/2}$ $V(x) = 1 + x \cdot (1 + x/2)$	
Nernst-Impedanz		6	Diffusionsparameter	A	$\Omega s^{-1/2}$	$A/w^{1/2} \cdot F(x, +1)$	$-A/w^{1/2} \cdot F(x, -1)$
		6	Geschwindigkeitskonstante	k	s^{-1}	$x = (k/w)^{1/2}$ $F(x, \epsilon) = \frac{\cosh x + \epsilon \cdot \sin x}{\sinh x + \epsilon \cdot \cos x}$	
Homogenreaktions-Impedanz		7	Diffusionsparameter	A	$\Omega s^{-1/2}$	$A/w^{1/2} \cdot G(x, +1)$	$-A/w^{1/2} \cdot G(x, -1)$
		7	Geschwindigkeitskonstante	k	s^{-1}	$x = k/w$ $G(x, \epsilon) = \{((1+x^2)^{1/2} + \epsilon \cdot x)/(1+x^2)\}^{1/2}$	
Verlust-Kondensator		8	Kapazität	C	F	$1/(w^1 - P C) \cdot \tan x$	$-1/(w^1 - P C)$
		8	Exponent	P	1	$x = p \cdot 90^\circ$	
Young-Verlust-Kondensator		9	Kapazität	C	F	$1/(wC) \cdot \arctan(H/J)$	$-1/(wC) \cdot \ln \left[\frac{H^2 + J^2}{1 + y^2} \right]^{1/2}$
		9	Exponent	P	1	$x = \exp(1/p) \quad y = w \cdot T$	
		9	Zeitkonstante	T	s	$H = y \cdot (x - 1)$	$J = y^2 \cdot x + 1$

Abb.26 Tabelle der Impedanzelement-Arten im Programm

Das Optimierungsprogramm enthält eine weitere Besonderheit: Obwohl von den experimentellen Kurven sowohl Impedanzbetrag als auch Phasenwinkel entnommen werden können, verwendet das Programm zur Optimierung nur den Phasenwinkel. Das Verfahren stützt sich auf die Kramers-Kronig-Relation /48/, die den Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil angibt.

Zerlegt man die Impedanz Z in Real und Imaginärteil, so kann man $Z(\omega)$ in der folgenden Art und Weise als Summe von Real- und Imaginärteil schreiben:

$$Z(\omega) = R(\omega) + iX(\omega) \quad (44)$$

Die Kramers-Kronig-Relation sagt nun folgenden wechselseitigen Zusammenhang zwischen $R(\omega)$ und $X(\omega)$ voraus:

$$R(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{X(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (45)$$

$$X(\omega_0) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{R(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (46)$$

Die Integrale sind als Hauptwertintegrale aufzufassen /49/. Ist z.B. der Realteil für alle Frequenzen bekannt, so kann mit Hilfe von (46) eindeutig der zugehörige Imaginärteil berechnet werden.

Die Optimierung mit der Phasenwinkelkurve allein ist gerechtfertigt, wenn es entsprechende Relationen auch für den Impedanzbetrag und den Phasenwinkel gibt. Bildet man den natürlichen Logarithmus der komplexen Impedanz $Z = |Z| \cdot \exp(i\varphi)$, so hängt der Realteil dieser Größe nur mit $|Z|$ und der Imaginärteil nur mit φ zusammen.

$$\ln(Z/Z') = \ln(|Z|/|Z'|) + i\varphi^1) \quad (47)$$

Z' hat die Rolle eines (reellen) Vergleichswiderstandes. In der Elektrotechnik bezeichnet man die Größe $-\ln|Z/Z'|$ als Dämpfung /50/. Führt man als Abkürzung $W = Z/Z'$ ein so gilt:

$$\ln W = \ln |W| + i\varphi$$

1) Im folgenden sei für den Logarithmus $\ln z = \ln |z| + i \arg z$ stets jener Zweig gewählt, für den bei reellem positivem z das Argument $\arg z$ verschwindet.

Da Z' reell gewählt wurde, tritt in (47) und (48) der gleiche Phasenwinkel auf. Der natürliche Logarithmus $\ln|Z|$ und der als Meßwert gebildete dekadische Logarithmus unterscheiden sich nur durch einen Faktor: $\ln|Z| = \ln 10 \cdot \log|Z|$.

Ähnlich den Kramers-Kronig-Beziehungen kann man mit Hilfe der Hilbert-Transformation (siehe /50/ S. 182) den folgenden wechselseitigen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des Impedanzbetrages $\ln|W|$ und dem Phasenwinkel φ ableiten /50/.

$$\ln|W(\omega_0)| = \lim_{\omega_0 \rightarrow \infty} \ln|W(\omega_0)| - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\omega) \cdot \omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (49)$$

$$\varphi(\omega_0) = \frac{\omega_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln|W(\omega)|}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (50)$$

Diese Integrale lassen sich wie die Integralausdrücke der Kramers-Kronig-Relation /48/ in eine bequemere Form bringen, wenn man folgende Relationen berücksichtigt:

$$Z(\omega) = \overline{Z(-\omega)} \quad (51)$$

$\overline{Z}$ ist der zu Z konjugiert komplexe Wert. Gleichung (51) ist gültig, weil alle vorkommenden Impedanzfunktionen sowohl in der Elektrotechnik als auch in der Elektrochemie Funktionen des Produktes $i\omega$ sind. Aus (51) folgt für Real- und Imaginärteil der Impedanz Z :

$$R(\omega) + iX(\omega) = R(-\omega) - iX(-\omega) \quad (52)$$

Setzt man in (52) den Real- und den Imaginärteil der beiden Seiten gleich, so erhält man:

$$R(\omega) = R(-\omega) \text{ und } X(\omega) = -X(-\omega) \quad (53)$$

R ist also eine gerade Funktion und X eine ungerade Funktion von ω . Daraus folgt für $Z(\omega)$ mit Hilfe der Beziehung $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$ unmittelbar:

$$|Z(\omega)| = |Z(-\omega)| \quad (54)$$

Die gleiche Beziehung gilt auch für $|W|$. φ ist gegeben durch $\varphi = \text{arctg}(X/R)$. Da die Funktion arctg und der Quotient X/R ungerade Funktionen sind gilt:

$$\varphi(\omega) = -\varphi(-\omega) \quad (55)$$

Die Integrale lassen sich dann durch Zerlegen, Umformen mit Hilfe von (54) und (55) und Zusammenfassen mit den Grenzen 0 und ∞ schreiben:

$$\ln|W(\omega_0)| = \lim_{\omega_0 \rightarrow \infty} \ln|W(\omega_0)| - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \varphi(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (56)$$

$$\varphi(\omega_0) = \frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln|W(\omega)|}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (57)$$

Da ein eindeutiger Zusammenhang zwischen φ und $|Z|$ durch die Gleichungen (56) und (57) hergestellt ist, genügt die Kenntnis einer dieser Größen im gesamten Frequenzbereich. Stimmen die experimentellen Kurven und die theoretischen Kurven entweder für φ oder für $|Z|$ überein, so ist die Optimierung gelungen. Natürlich muß man dabei voraussetzen, daß die auf dem Frequenzbereich von 1 Hz bis 10^6 Hz gefundene Übereinstimmung auf den ganzen Frequenzbereich von 0 bis ∞ ausgedehnt werden kann. Es ist durchaus möglich, daß dabei Teilimpedanzen von Reaktionen an der Elektrode unentdeckt bleiben, die sich erst weit unter 1 Hz bemerkbar machen würden. Im Frequenz-

band über 10^6 Hz ist ausschließlich der Widerstand des Lösungsmittels bestimmend. Die Extrapolation bis zur Frequenz ω ist daher problemlos.

H. Göhr hat das Optimierungsprogramm so angelegt, daß zur Parameterberechnung nur der Phasenwinkel benutzt wird, da dieser auf Veränderungen der Parameter empfindlicher reagiert. Er besitzt außerdem eine deutlichere Struktur als der Impedanzbetrag. Geht man bei der Messung des Phasenwinkels von einer Meßgenauigkeit von $0,3^\circ$ aus, so ist die Empfindlichkeit des Phasenwinkels $1/1200$ -tel des Meßbereichs (-180° bis $+180^\circ$). Der Impedanzbetrag besitzt eine Genauigkeit von 2%, das entspricht bei einem Meßbereich, der sich über 4 Zehnerpotenzen erstreckt, einer Empfindlichkeit von $1/400$ -tel des Meßbereichs. Der Phasenwinkel hat also zusätzlich den Vorteil, daß er beträchtlich genauer gemessen werden kann.

Am Beispiel der Verlust-Kapazität sei nun gezeigt, daß man aus der Kenntnis des Phasenwinkels eindeutig auf den Impedanzbetrag schließen kann. Die Rechnung für andere Schaltelemente gestaltet sich analog.

Der Verlust-Kondensator erzeugt einen konstanten Phasenwinkel der Größe $\varphi = -\frac{\pi}{2} \cdot (1-p)$. Für $p = 0$ entspricht er einer verlustlosen Kapazität, für $p = 0,5$ erhält man eine Warburgimpedanz und für $p = 1$ einen Widerstand. Der Zusammenhang zwischen Phasenwinkel und Impedanzbetrag nach Gleichung (56) bzw. (57) ist dann auch für diese Impedanz-Arten verifiziert.

Setzt man den Phasenwinkel für den Verlust-Kondensator in Formel (56) ein, so erhält man:

$$\ln |W(\omega_0)| = \lim_{\omega_0 \rightarrow \infty} \ln |W(\omega_0)| + (1-p) \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (58)$$

Das Hauptwertintegral /49/ ist per definitionem gegeben durch:

$$\oint_0^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega = \frac{1}{2} \lim_{\substack{\eta \rightarrow 0 \\ \nu \rightarrow \infty}} \left[\int_0^{\omega_0 - \eta} \left(\frac{1}{\omega + \omega_0} + \frac{1}{\omega - \omega_0} \right) d\omega + \int_{\omega_0 + \eta}^{\nu} \left(\frac{1}{\omega + \omega_0} + \frac{1}{\omega - \omega_0} \right) d\omega \right] \quad (59)$$

Dabei wurde von folgender Identität Gebrauch gemacht:

$$\frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\omega + \omega_0} + \frac{1}{\omega - \omega_0} \right) \quad (60)$$

Für das Integral (59) erhält man nach dem Grenzübergang $\eta \rightarrow 0$ folgendes Ergebnis:

$$\oint_0^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \ln \left(\sqrt{\nu^2 - \omega_0^2} / \omega_0 \right) \quad (61)$$

(61) wird nun in (58) eingesetzt, der Quotient unter dem natürlichen Logarithmus in Gleichung (61) wird im Zähler und im Nenner durch eine gemeinsame Frequenz ω' geteilt. Man kann den Logarithmus dann in eine Differenz aus zwei Logarithmen aufspalten und erhält:

$$\begin{aligned} \ln |W(\omega_0)| &= - (1-p) \cdot \ln(\omega_0/\omega') + \lim_{\omega_0 \rightarrow \infty} \ln |W(\omega_0)| + \\ &+ (1-p) \cdot \lim_{\nu \rightarrow \infty} \ln \sqrt{(\nu/\omega')^2 - (\omega_0/\omega')^2} \end{aligned} \quad (62)$$

Im ersten Limes kann man die Variable ω_0 durch ν ersetzen

und dann die beiden Limiten zusammenfassen.

$$\ln |W(\omega_0)| = - (1-p) \ln(\omega_0/\omega') + \lim_{\nu \rightarrow \infty} \ln \left\{ |W(\nu)| \cdot \left[(\nu/\omega')^2 - (\omega_0/\omega')^2 \right]^{\frac{1-p}{2}} \right\} \quad (63)$$

Diese Gleichung kann unter folgenden Bedingungen gelten:

1. Der Limes strebt einem endlichen Grenzwert zu.

Daraus folgt, daß sich $|W(\nu)|$ für große ν wie $1/(\nu/\omega')^{1-p}$ verhalten muß. Es kann nur noch ein konstanter Faktor auftreten, den man zunächst o.B.d.A gleich 1 setzen kann. Damit kommt in der Rechnung zum Ausdruck, daß durch die Kenntnis des Phasenwinkels der zugehörige Impedanzbetrag bis auf einen Faktor bestimmt ist. Der Limes strebt dann gegen 0 bzw., falls der Faktor ungleich 1 ist, gegen einen konstanten Wert.

2. Falls der Limes verschwindet, soll gelten:

$$\ln |W(\omega_0)| = - (1-p) \ln(\omega_0/\omega') \quad (64)$$

Dies ist die einzige Lösung, welche die Gleichung (63) befriedigt. Damit erhält man durch Anwendung der Beziehung (49) bzw. (56) aus dem gegebenen Phasenwinkel den Betrag der zugehörigen Impedanz. Aus (64) folgt unmittelbar:

$$|W(\omega)| = 1/(\omega/\omega')^{1-p} \quad (65)$$

Berücksichtigt man noch, daß man für den Vergleichswiderstand $Z' = C \cdot \omega'^{1-p}$ setzen kann, so ergibt sich letztlich für den Betrag der Impedanz $|Z|$:

$$|Z(\omega)| = 1/(C \cdot \omega^{1-p}) \quad (66)$$

Dies entspricht genau dem Betrag der Verlust-Kapazität (1).

Dieses Beispiel verdeutlicht, daß die Kenntnis des Phasenwinkels im ganzen Frequenzbereich genügt, um die Optimierung der Parameter des Ersatzschaltbildes durchzuführen. Sie sind allerdings erst bis auf einen gemeinsamen Faktor Z' bestimmt. Sind die experimentelle und die theoretische Phasenwinkelkurve durch die Optimierung in Übereinstimmung gebracht, so kommen auch auf Grund des angegebenen Zusammenhangs (49) die Kurven für den Impedanzbetrag zur Deckung, wenn man noch den verbleibenden Faktor berechnet. Dies geschieht ebenfalls im Optimierungsprogramm, in dem Z' so berechnet wird, daß die Summe der Abweichungen der theoretischen und experimentellen $\log|Z|$ -Werte verschwindet.

4. Experimentelle Untersuchungen an Titan-Elektroden

4.1 Untersuchte Systeme

Die folgenden Impedanzmessungen wurden an polykristallinem Titan der Reinheit 99,6% (laut Hersteller) durchgeführt. Als Elektrolyt wurde 1n H_2SO_4 für die Messungen am passiven Titan verwendet. 1n NH_4F diente der Untersuchung des Aktiv-Passiv-Überganges bei zunehmender anodischer Polarisierung. Messungen an der aktiven und korrodierenden Elektrode wurden mit einer Mischung durchgeführt, die 1n NH_4F und 0,1n HF im Mischungsverhältnis 2 : 1 enthielt. Ameisensäure vom Reinheitsgrad 98% - 100% mit Lithiumformiat als Leitsalz (1 normal im Lösungsmittel Ameisensäure) war der Elektrolyt im Bereich organischer Medien.

4.2 Impedanzspektren des passiven Titans

4.2.1 Allgemeines

Titan zeigt in 1n H_2SO_4 und in HCOOH ein ausgeprägtes Passivverhalten. Im Spannungsbereich zwischen 0 V und 3 V liegt in 1n H_2SO_4 der Strom im Bereich von 0,1 μA bis 10 μA . Die Spannungen sind in 1n H_2SO_4 gegen die Hg/HgSO_4 -Bezugselektrode gemessen und umgerechnet auf die Normalwasserstoffelektrode: $\varepsilon(\text{Hg}/\text{HgSO}_4) = 0,616 \text{ V}$. In Ameisensäure erhält man zwischen 1,1 V und 2,1 V (gegen die Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyt) einen Strom von ca. 10 μA . Abb.27 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Kurve für das System $\text{Ti}/1\text{n } \text{H}_2\text{SO}_4$. Die Elektrode überzieht sich also im Passivbereich völlig mit einer fast isolierenden Deckschicht aus Titanoxiden. Sie besteht vornehmlich aus TiO_2 . Der Aktiv-Passiv-Übergang vollzieht sich bei Titan ähnlich wie bei Eisen /51,52/.

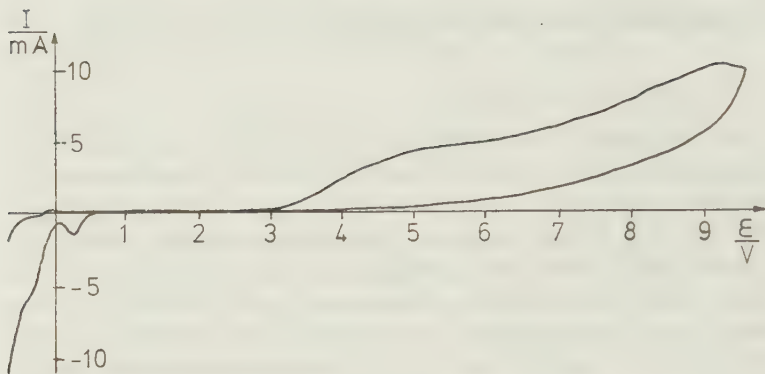


Abb.27 Potentiostatische Strom-Spannungs-Kurve des Systems $\text{Ti}/1\text{n H}_2\text{SO}_4$. Die Spannung ist bezogen auf die Elektrode $\text{H}_2/1\text{n H}_2\text{SO}_4$, Scan-Geschwindigkeit $0,1 \text{ mV/s}$.

jedoch ist die kritische Stromstärke für die Passivierung sehr niedrig (ca. $100 \mu\text{A}$) und das kritische Potential liegt schon bei 0 V /15/. Besonders hervorzuheben ist die Beständigkeit der Passivschicht gegen Chloride /15/. Deshalb wurden in dieser Arbeit Fluoride benutzt, um die Elektrode zu aktivieren, d.h. die Passivschicht auf der Elektrode teilweise oder ganz aufzulösen.

Nach E.G. Kuznetsova e.al. /53/ sind die oxidischen Deckschichten auf Titan zwischen 2 nm und 20 nm dick, sind amorph und praktisch ohne Poren. Sie besitzen halbleitende Eigenschaften und können durch anodische Polarisation dicker gemacht werden. über den Mechanismus des Aufwachsens

der Deckschicht gibt es verschiedene Theorien /54/. Sicher ist die bei einem bestimmten Potential vorhandene Stromstärke ein Maß für die augenblickliche Dicke der Schicht, da der Gleichstromwiderstand der Deckschicht von der Stärke der Schicht abhängt. Legt man zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode eine bestimmte Spannung (anodisch) an, so nimmt der zugehörige Strom im Lauf der Zeit ab. Verursacht wird diese Änderung durch die Zunahme der Schichtdicke und, verbunden damit, durch die Zunahme des ohmschen Widerstandes der Deckschicht. Wie sich der Strom bzw. die Schichtdicke mit der Zeit verändert zeigt Abb.28.

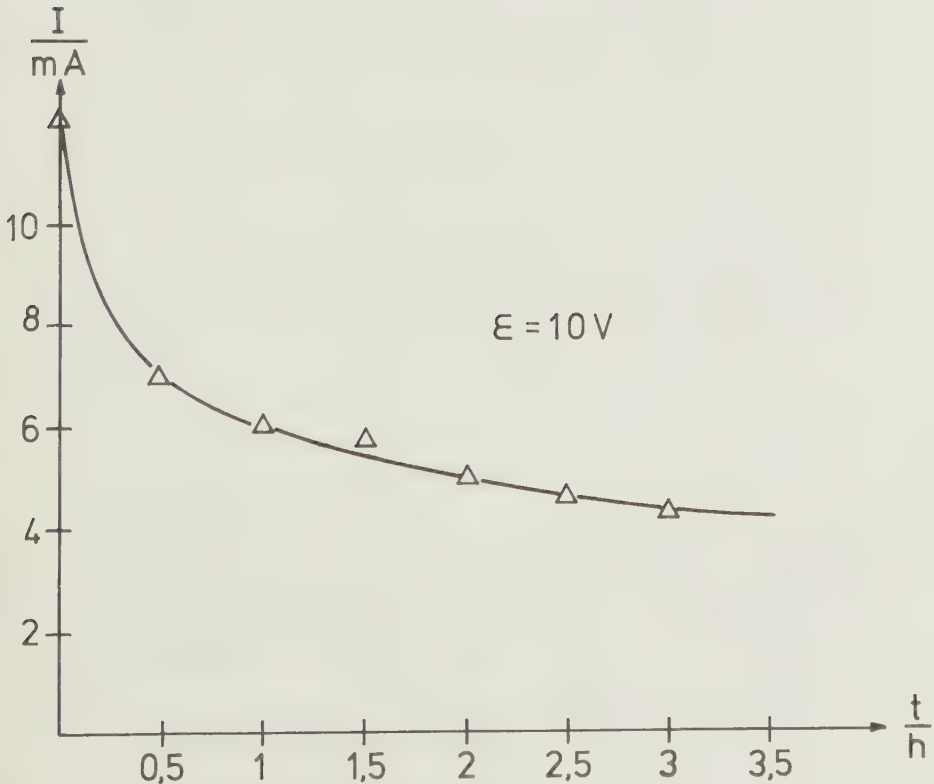


Abb.28 Zeitliche Änderung des Stromes im System
Ti/1n H_2SO_4 bei anodischer Polarisation von 10 V

Anfangs sinkt der Strom rasch ab, die Schichtdicke nimmt also schnell zu, nach ca. 1 Stunde erfolgen nur noch geringe Änderungen.

Anhand anodischer Ladungskurven untersuchten I.A. Ammar und I. Kamal /55/ die Kinetik des Deckschichtwachstums auf Titan in anorganischen Medien und S. Dramov /56/ in organischen Medien. Die Ladungskurven zeigen deutlich ein Verhalten, wie es für nichtleitende Deckschichten typisch ist (siehe /57/ S. 524). Ab einem gewissen Zeitpunkt tritt trotzdem kaum mit blosem Auge beobachtbare O_2 -Entwicklung auf. Die Elektrode verhält sich dann wie eine elektronenleitende Deckschichtelektrode. In 1n H_2SO_4 bei einer Stromdichte von $45 \mu A/cm^2$ tritt O_2 -Entwicklung bei 3,6 V (gegen die Normalwasserstoffelektrode) auf, in 10m $HCOOH$ und $5 mA/cm^2$ z.B. erst bei 60 V. In organischen Medien lassen sich also hohe Formierungsspannungen erreichen, woraus man schließen kann, daß sich in organischen Medien Schichten großer Dicke auf dem Metall ablagern lassen. Das Wachstum der Schicht kann man visuell durch die Bildung von verschiedenen Interferenzfarben auf der Oberfläche beobachten. Abb.29 zeigt eine typische Serie von Kurven, wie sie bei der anodischen Oxydation von Titan auftreten.

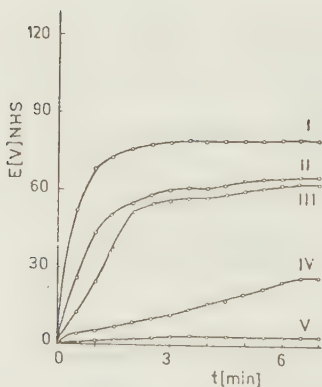


Abb.29 Anodische Oxydation von Ti in 10m $HCOOH$ /56/. I) 10, II) 5, III) 2,5, IV) 0,1 mA/cm^2 . Die Zeit t ist in Minuten, die Spannung E in Volt angegeben.

Das Problem des Schichtwachstums soll in dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt werden. Die Messungen am passiven Titan sollen vielmehr zeigen, wie sich das Vorhandensein einer Deckschicht auf die Impedanzspektren des Systems auswirkt. Es soll ferner beobachtet werden, wie sich das Verhalten der Schicht ändert, wenn eine bestimmte Ladungsmenge in anodischer Richtung durch die Zelle geflossen ist.

Ausgangspunkt jeder Messung war eine frisch geschliffene Titanelektrode. Nach der Aufnahme eines Impedanzspektrums wurde jeweils eine bestimmte Zeit lang anodisch polarisiert und die in Tab.8 angegebenen Ladungsmengen durch das System geschickt. Schon vor dem Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyt besteht eine Schichtdicke von etwa 0,5 nm /55/.

4.2.2 Messungen in anorganischen Medien

Die Messungen in anorganischen Medien im Passivbereich wurden in 1n H_2SO_4 durchgeführt. Da die Deckschicht weder durch Chloride ¹⁾ noch durch Chlorate ²⁾ bei Zimmertemperatur und 1 normalen Lösungen angegriffen wird, sind die Impedanzkurven für diese nichtkorrosiven, anorganischen Medien gleich, bis auf die unterschiedliche Größe verschiedener Parameter in den Ersatzschaltbildern. Deutlich anders verlaufen jedoch die Impedanzkurven für die Messungen in organischen Medien (siehe unten) oder in korrosiven Medien (siehe 4.3).

In 1n H_2SO_4 wurden 6 Impedanzspektren bei unterschiedlicher Deckschichtdicke aufgenommen. Zwischen je zwei Messungen floß die in der Tabelle (Tab.8) angegebene Ladungsmenge durch das System. Bei den ersten 3 kurven lag das Potential

1) In 1n HCl lag die anodische Stromstärke bis zur Spannung 7 V unter 20 μA .

2) In 1n $HClO_4$ lag die anodische Stromstärke bis zur Spannung 3 V unter 25 μA .

bei 0,5 V, die vierte ist bei 0,6 V aufgenommen. Das Gleichspannungspotential wurde so eingestellt, daß sich der Gleichstrom $I_{\text{G}} = 0$ A einstellte. Die Spektren sind also, um Veränderungen der Schicht während der Messung auszuschließen, im gleichstromlosen Zustand aufgenommen. Abb.30 zeigt die erste und die vierte Kurve und Abb.31 zeigt die sechste Kurve der Meßreihe für Ti in 1n H_2SO_4 .

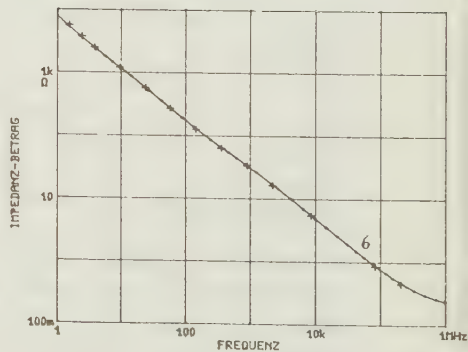
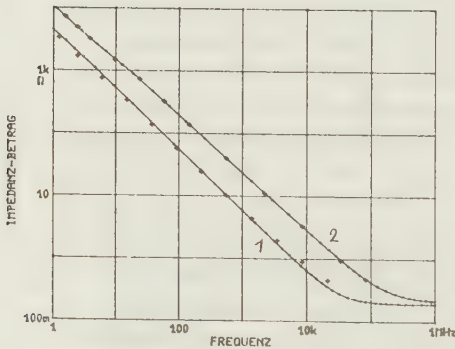
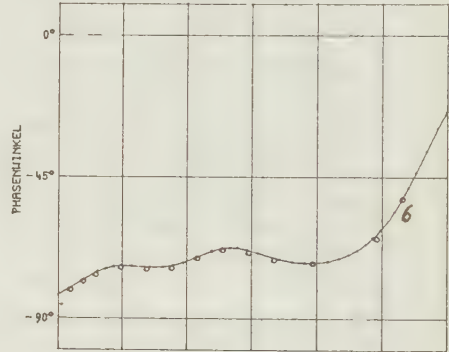
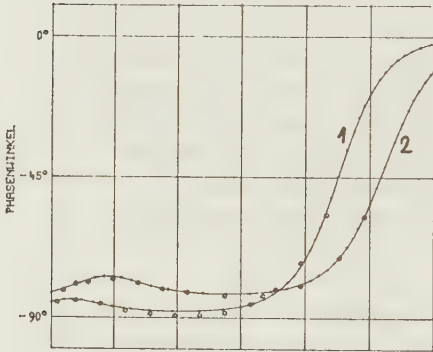


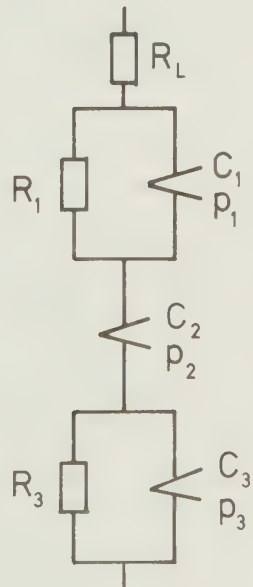
Abb.30 Impedanzspektren am System Ti/1n H_2SO_4 . Kurve 1: $\varepsilon_{\text{G}} = 0,5$ V; Kurve 2: $\varepsilon_{\text{G}} = 0,6$ V. Für beide $I_{\text{G}} = 0$ A (siehe Tab.8)

Abb.31 Siehe Abb.30
Kurve 6: $\varepsilon_{\text{G}} = 0,8$ V,
 $I_{\text{G}} = 0$ A.

Der Form des Phasenwinkels sieht man sofort an, daß bei größeren Schichtdicken (vgl. Kurve 6) eine weitere Zeitkonstante im dynamischen Verhalten der Elektrode dazu kommt (vgl. Tab.8).

Abb.32 zeigt das gefundene Ersatzschaltbild. Prinzipiell ist es für alle sechs gemessenen Kurven gültig; jedoch spielt bei den Kurven 1 - 4 ein RC-Glied keine Rolle im Schaltbild. Man kann dies an der Größe der optimierten Parameter erkennen. Sie sind in Tab.8 enthalten. In der Ersatzschaltung treten die im Abschnitt 2.5 abgeleiteten Näherungsausdrücke für die Deckschichtimpedanz zwei mal auf. Für Kurve 1 - 3 kann man statt dem Verlust-Kondensator $C_2; p_2$ einen verlustlosen Kondensator mit $p_2 = 0$ einsetzen.

Abb.32 Ersatzschaltbild für das System $\text{Ti}/1\text{n H}_2\text{SO}_4$ im passiven Bereich.



Tab.8 Zahlenwerte der Schaltelemente von Abb.32¹⁾ als
Funktion der geflossenen Ladungsmenge Q

Kurven Nr.	Q / mAs	R_1 / Ω	$C_1 / \mu\text{F}$	$p_1 \cdot 100$	$C_2 / \mu\text{F}$	$p_2 \cdot 100$	R_3 / Ω	$C_3 / \mu\text{F}$	$p_3 \cdot 100$
1	2	530	197	7.1	36	0	-	-	-
2		439	146	9.1	25	0	-	-	-
3	7	477	91	7.1	19	0	-	-	-
4	260	544	60	12.0	16	6	-	-	-
5	710	635	80	17.0	22	3	11	65	17
6	940	801	66	18.0	21	2	24	57	18

Der Lösungsmittelwiderstand R_L liegt durchwegs bei 0.2Ω .

Diskussion der experimentellen Ergebnisse:

Das Schaltbild für die passive Ti-Elektrode in anorganischen Medien kann man folgendermaßen deuten: Es ist bekannt, daß die oxidische Deckschicht auf Titan wegen ihrer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung an der Metallseite ein n-Leiter /58,59/, an der Lösungsseite dagegen ein p-Leiter ist /22,23/. Dazwischen liegt eine eigenleitende Zone sehr geringer Leitfähigkeit, die aus TiO_2 besteht. Sie kann ihre sehr kleine Leitfähigkeit auch durch Verunreinigung im Metall erhalten. Es liegt deshalb nahe, die beiden RC-Glieder, wie es die Theorie in Abschnitt 2 zeigt, der n-leitenden und der p-leitenden Grenzschicht zuzuordnen. Die dazwischenliegende Verlust-Kapazität C_2 kann man mit dem eigenleitenden Gebiet in Verbindung

1) Die im Vergleich zur typischen Doppelschichtkapazität großen Kapazitätswerte resultieren aus den hohen Werten für die relative Dielektrizitätskonstante der Oxidschicht. Für TiO_2 gilt $\epsilon_r = 48 \dots 110$ (vgl Anm. 1 S. 10).

gebracht werden. Sie erweist sich bei dünneren Schichten als verlustlose Kapazität (siehe Tab.8, Kurve 1 - 3), besitzt aber auch sonst einen deutlich niedrigeren p-Wert als die Verlustkapazitäten C_1 und C_3 . Die Ladungsträgerkonzentration ist deshalb wegen Gleichung (31) in diesem Teilbereich der Deckschicht gering.

Zur theoretischen Beschreibung des experimentellen Kurvenverlaufs wurden, wie in Abb.32 gezeigt, die Näherungsausdrücke für die Deckschichtimpedanzen verwendet, die in 2.5 abgeleitet wurden und zum Begriff der Verlustkapazität führten. Wie die Optimierung mit verlustlosen Kapazitäten aussehen würde, zeigt Abb.33. Eine befriedigende Optimierung, vor allem für den Phasenwinkel, ist ohne Verlust-Kondensatoren nicht zu erreichen.

Beim Vergleich der gemessenen Impedanzspektren (Abb.30 u. 31) fällt auf, daß die Kurven 1 - 4 nur die Grenzschicht Metall/Oxid und den darüberliegenden fast isolierenden Deckschichtanteil zeigt. Die Kapazitäten werden von Kurve

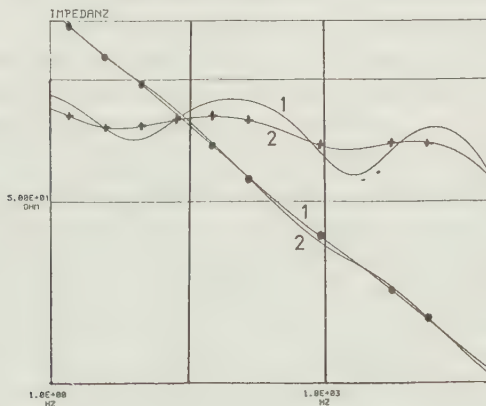


Abb.33 Optimierung der Kurve 6 mit verlustlosen Kondensatoren (1) und mit Verlust-Kondensatoren (2).

zu Kurve kleiner, der parallel zur Kapazität C_1 liegende Widerstand R_1 wird größer, was einer Zunahme der Schichtdicke entspricht. Die Dicke der Grenzschicht Metall/Oxid ist etwa 0,5 nm, die eigenleitende Schicht hat eine Ausdehnung von ca. 1,8 nm. Ab Kurve 5 ändern sich die Impedanzspektren gravierend. Dem Phasenwinkel als Funktion der Frequenz kann man entnehmen, daß ein neues RC-Glied im Ersatzschaltbild hinzutreten muß. Es wird also eine neue elektrisch wirksame Grenzschicht, die Grenzschicht Oxid/Lösung, aufgebaut. Eine Anreicherung von Sauerstoffatomen /22/ bewirkt dort p-leitende Eigenschaften. Die Theorie für die Impedanz dieser Grenzschicht gestaltet sich genauso, wie die Theorie der n-leitenden Grenzschicht, da die Art der Ladungsträger bei der Formulierung der Ansätze zur Theorie keine Rolle spielt. Das Impedanzverhalten der beiden Grenzschichten ist daher gleich. Es ist nicht auszuschließen, daß die p-leitende Grenzschicht schon vorher vorhanden war (Kurve 1-4), sie ist jedoch wegen ihrer Zeitkonstante, die dann unter $2,5 \cdot 10^{-4}$ s liegen muß, im Impedanzspektrum ohne Auswirkungen geblieben. Die p-Werte der Grenzschichten sind etwa gleich ($p \approx 0,17$), aber größer als in Kurve 1-4. Das deutet darauf hin, daß bei Kurve 5-6 die Ladungsdichte weiter in die Grenzschicht hineinreicht. Die Kapazitäten C_1 und C_2 werden im Verlauf der Messung zunächst kleiner, steigen aber ab Kurve 5 wieder an und fallen nachfolgend wieder. Wahrscheinlich hat im Laufe des Schichtwachstums eine Umschichtung der Deckschicht stattgefunden. Die Grenzschicht Metall/Oxid und die darauffolgende Oxidschicht sind auf Kosten der neuen Grenzschicht Oxid/Lösung kleiner geworden.

Die Struktur der Deckschicht auf Titan ist also komplizierter, als zunächst erwartet werden kann. Sie kann mit Hilfe des Impedanzspektrums deutlich in drei Zonen

aufgelöst werden, wie es der Vorstellung in Abb.1 entspricht. Interessant ist, daß die dreifache Gliederung der Deckschicht bei kathodischer Polarisierung erhalten bleibt. Das Ersatzschaltbild bleibt gleich. Der zum ganzen Schalt-schema ohne Lösungsmittelwiderstand parallellliegende Widerstand zu Erklärung des Durchtrittsstromes von $I_{\text{L}} = 200 \mu\text{A}$ (H_2 -Entwicklung) macht sich im betrachteten Frequenzbereich noch nicht bemerkbar. Die Größen der Kapazitäten C_1 , C_2 und C_3 und der Widerstände R_1 und R_3 ändern sich jedoch. Die Kapazitäten werden um den Faktor 20 größer, die Widerstände um den Faktor 20 kleiner. Damit wird die Gesamtimpedanz ohne Lösungsmittelwiderstand um einen Faktor 20 kleiner, was man in Abb.34 deutlich erkennen kann.

Abb.34 zeigt drei Impedanzspektren. Kurve 1 ist nach dem Aufwachsen einer größeren Deckschicht aufgenommen. Sie entspricht etwa der Kurve 6 aus Abb.31. Vor der Messung der Kurve 2 wurde ein Gleichspannungspotential angelegt, bei dem ein Strom von $200 \mu\text{A}$ in kathodischer Richtung fließt. Kurve 3 ist aufgenommen, nachdem wieder anodisch polarisiert wurde. Kurve 1 und 3 sind in ihrer Form ähnlich, die Dicke der Schicht hat durch die dazwischenliegende kathodische Polarisierung abgenommen. Durch kathodische Polarisierung kann eine Deckschicht auf Titan also wieder abgebaut werden.

Wie kann man die Beobachtungen erklären? Legt man die gefundene Schichtung der Passivschicht zugrunde - n-Leitung, Eigenleitung, p-Leitung -, so kann man erkennen, daß in den Grenzschichten bei anodischer Polarisierung Verarmungsschichten vorliegen können, die zur Sperrung des Elektronendurchtritts führen. Bei kathodischer Polarisierung dagegen werden diese Verarmungsschichten dünner. Dadurch erniedrigen sich die Widerstände. Außerdem werden in diesem Polarisationszustand die Kapazitäten größer, da sie mit der Dicke der Grenzschicht zusammenhängen (siehe (38)).

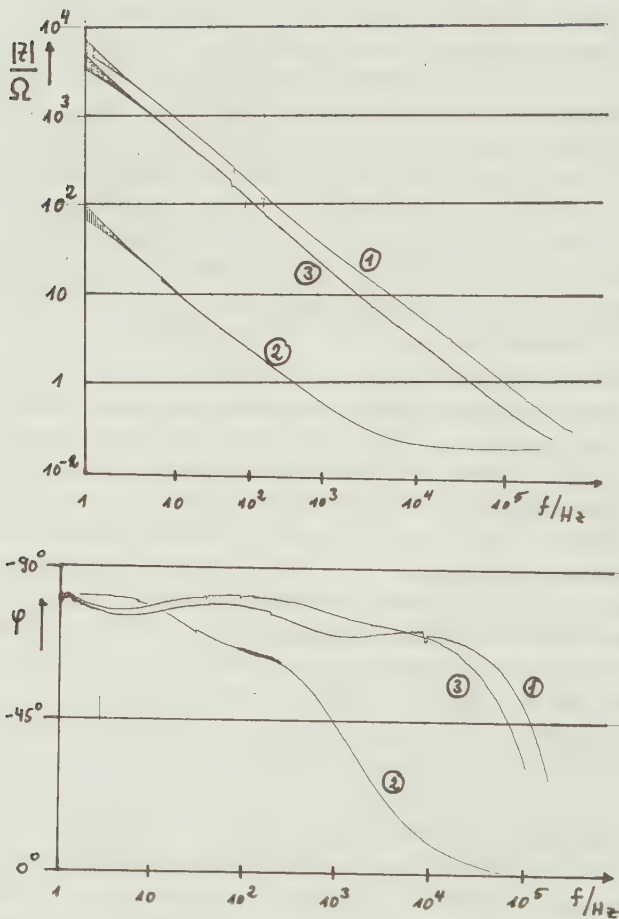


Abb. 34 Impedanzspektren des Systems $\text{Ti}/1\text{N H}_2\text{SO}_4$

Kurve 1: $\varepsilon_{\text{H}} = 0.1 \text{ V}$, $I_{\text{H}} = 0 \text{ V}$

Kurve 2: $\varepsilon_{\text{H}} = -1 \text{ V}$, $I_{\text{H}} = 200 \mu\text{A}$ (kathodisch)

Kurve 3: $\varepsilon_{\text{H}} = 0 \text{ V}$, $I_{\text{H}} = 0.1 \mu\text{A}$ (anodisch)

4.2.3 Messungen in organischen Medien

Die Messungen in organischen Medien wurden in 98% - 100% Ameisensäure mit Lithiumformiat als Leitsalz durchgeführt. Abb.35 zeigt drei der vier im anodischen Bereich aufgenommenen Impedanzspektren.

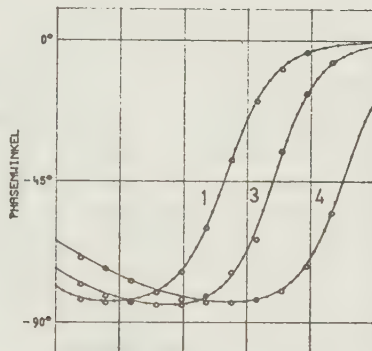


Abb.35 Impedanzspektren des Systems $\text{Ti}/\text{HCOOH} + \text{HCOOLi}$ im passiven Bereich

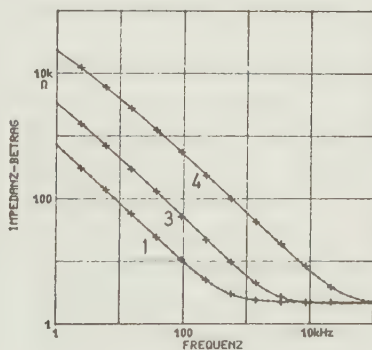
Kurve 1: $E = 0 \text{ V}$,

Kurve 3: $E = 0.5 \text{ V}$,

Kurve 4: $E = 0.8 \text{ V}$.

Bezugselektrode $\text{H}_2/\text{HCOOH} + \text{HCOOLi}$.

$I = 1 \mu\text{A}$.



Kurve 1 ist bei einer Gleichspannung von 0 V, Kurve 2 bei 0.5 V,

Kurve 3 bei 0.65 V und Kurve 4 bei 0.8 V aufgenommen.
Der anodische Strom liegt bei allen Messungen unter $1 \mu\text{A}$.
Die Elektrode ist also passiv.
Die Impedanzspektren führten zu folgendem Ersatzschalt-
bild, das für alle vier Kurven gültig ist. (Abb.36).

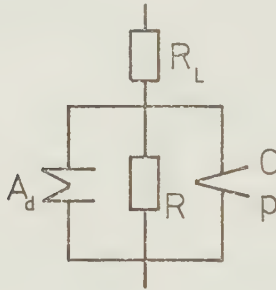


Abb.36 Ersatzschaltbild zum System in Abb.35

Die Parameter können der Tabelle entnommen werden.

Tab.9 Zahlenwerte der Schaltelemente von Abb.36 ¹⁾

Kurven Nr.	Q / mAs	$R / \text{k}\Omega$	$C / \mu\text{F}$	$p \cdot 100$	$A / \Omega \text{s}^{-1/2}$	R_L / Ω
1	90	6.2	234	5	∞	2.2
2		220	33	1.5	$16 \cdot 10^3$	2.1
3	207	∞	15	0.5	$21 \cdot 10^3$	2.1
4	540	∞	3	0.3	$72 \cdot 10^3$	2.1

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 70.

Diskussion der Meßergebnisse:

Das Schaltbild zu Kurve 1 enthält noch keine Warburgimpedanz ($A_d = \infty$). Ab Kurve 2 tritt in einem zusätzlichen Parallelzweig eine Warburgimpedanz auf. Gleichzeitig nimmt der Widerstand R so stark zu, daß er bei Kurve 3 und 4 aus dem Schaltbild herausfällt.

Die Parallelschaltung von Widerstand und Verlust-Kondensator beschreibt die Deckschichtimpedanz, wie es die Theorie in Abschnitt 2. vorschreibt. Sie kann also durch die Einführung eines Schaltelementes für die Schichtimpedanz von den Parallelzweigen abgetrennt werden. Im Unterschied zu den Messungen in 1n H_2SO_4 ist die Struktur der Schicht einfacher. Es liegt also nur eine Schicht mit exponentiell abklingender Ladungsträgerkonzentration von der Metallseite aus vor. Die Kapazität sinkt und der Widerstand wächst mit zunehmender Schichtdicke. Da die Kapazität bis zu Werten von $10^{-6}F$ herabreicht, kann man annehmen, daß sich auf Ti in $HCOOH$ sehr starke Deckschichten anodisch aufbauen lassen (Schichtdicke ca. 15 nm). Aus den extrem kleinen p-Werten (siehe Tab.9) folgt, daß die Ladungsträgerdichte nicht weit in das Oxid hineinreichen kann. Die nichtstöchiometrische Zusammensetzung von Schichtbereichen ist nur gering ausgebildet. Außerdem nimmt der p-Wert, wie es aus der Theorie folgt (siehe (31)), mit zunehmender Schichtdicke ab. Wegen des kleinen p-Wertes in der ganzen Meßreihe läßt sich in idealer Weise die in 2.5 angegebene Näherungsformel für die Deckschichtimpedanz (Verlust-Kondensator) anwenden.

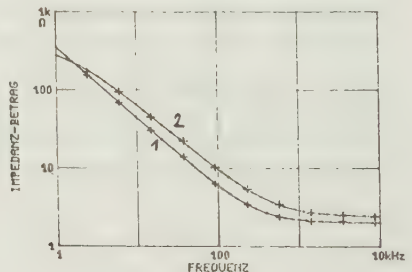
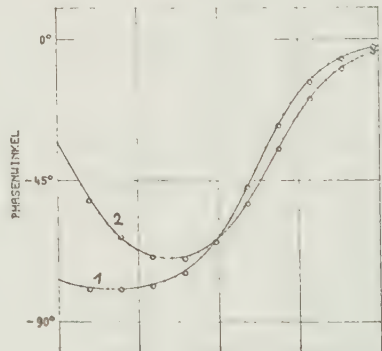
Das Auftreten der Warburgimpedanz bei größeren Schichtdicken deutet auf einen beginnenden Metallauflösungsprozeß hin. Dabei ist die Diffusionshemmung der Auflösung wesentlich größer als ein eventuell in Serie liegender Durchtrittswiderstand. Der zugehörige ohmsche Widerstand tritt deshalb im Ersatzschaltbild nicht in Erscheinung. A.R. Pigott e.al. /18/ stellten fest, daß Deckschichten auf Ti in 96,5% $HCOOH$ ab $40^\circ C$ und bei höheren Temperaturen lose auf dem Metall

sitzen und Korrosion stattfinden kann. Die Impedanzmeßmethode ist eine sehr empfindliche Nachweismethode für Vorgänge an der Elektrode. Sie zeigt, daß erste Ablösungserscheinungen, vielleicht Risse in der Schicht, bereits bei Zimmertemperatur auftreten. In den Ladungskurven macht sich dieser Effekt offensichtlich erst bei höheren Temperaturen bemerkbar. Interessant ist, daß die dünneren Schichten noch fest auf dem Metall sitzen und die Korrosion erst ab einer bestimmten Schichtdicke (ca. 1.3 nm) auftritt.

Deckschichten auf Ti in HCOOH sind auch durch kathodisches Polarisieren nicht völlig abzulösen, wie die folgenden Kurven zeigen (Abb.37).

Abb.37 Impedanzspektren des Systems Ti/HCOOH + HCOOId im kathodischen Bereich.

Kurve 1: $E = -0.45$ V,
 $I = 20 \mu A$;
Kurve 2: $E = -0.7$ V,
 $I = 300 \mu A$ (kathodisch)



Sie sind im kathodischen Bereich aufgenommen. Abb. 38 zeigt die zugehörige Ersatzschaltung.

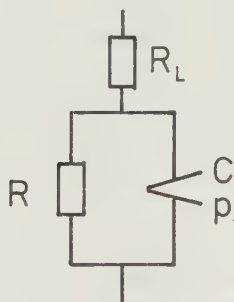


Abb.38 Ersatzschaltbild für das System Ti/HCOOH + HCOOLi im kathodischen Bereich

Tabelle 10 enthält die Parameter des äquivalenten Schaltbildes (Abb.38).

Tab.10 Zahlenwerte der Schaltelemente von Abb.38¹⁾

Kurven-Nr.	R/Ω	$C/\mu F$	$p \cdot 100$	R_L/Ω
1	3826	519	9	2
2	378	417	13	2.2

Der Strom rührt von der Wasserstoffentwicklung her. Der Widerstand R ist der Durchtrittswiderstand für die

¹⁾ Vgl. Anm. 1 S. 70.

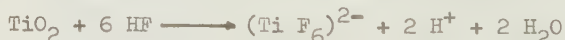
Wasserstoffentwicklung. Der parallellliegende, wesentlich größere Schichtwiderstand kann nicht erfaßt werden. Die Warburgimpedanz ist im Ersatzschaltbild nicht mehr enthalten, da sie durch einen anodischen Metallauflösungsprozeß hervorgerufen wird. Die p-Werte sind größer als im anodischen Fall. Die Kapazität C ist im Vergleich zur anodischen Polarisation größer geworden. Daraus folgt, daß die Deckschicht zwar in ihrer Dicke abgenommen hat, aber durchaus noch vorhanden ist und bei der Optimierung der Parameter berücksichtigt werden muß.

Zusammenfassend kann man sagen, daß im Unterschied zu den Deckschichten in 1n H₂SO₄ die Schichten in 98%-100% HCOOH dicker sind und nur eine gering n-leitende Grenzschicht zeigen. Ihre Struktur ist also wesentlich einfacher. Zusätzlich tritt in HCOOH ab einer bestimmten Schichtdicke Metallauflösung ein.

4.3 Impedanzspektren des Titan in korrosiven Medien

4.3.1 Allgemeines

Da sich Titan bei Zimmertemperatur und bei Spannungen unter 10 V auch in Chloriden und Chloraten passiv verhält, kann man eine Aktivierung der Elektrode bzw. eine ausreichend große Korrosion nur erreichen, wenn man dem Elektrolyt Fluoride beimischt. Flußsäure HF ist in der Lage das TiO₂ der Deckschicht unter Komplexbildung /60,61/ nach der folgenden Reaktionsgleichung aufzulösen:



Man kann also eine zunächst passive Titanelektrode durch Hinzufügen von HF oder eines Fluorids zum Elektrolyten gesamtstromlos aktivieren. Das Ruhepotential sinkt dann

deutlich auf niedrigere Werte ab /10/.

Abb.39 zeigt eine Strom-Spannungs-Kurve in 1n NH_4F . Dieses Salz der Flußsäure reagiert nicht so heftig mit dem Metall bzw. Metalloxid, wie die Flußsäure selbst. Das Ruhepotential des Systems liegt bei -0.66 V (gegen die Wasserstoffelektrode in 1n NH_4F). Es schließt sich ein Bereich an, in dem aktive Auflösung des Metalls stattfindet. Ab -0.32 V sinkt die Stromstärke von ihrem kritischen Wert von 0.87 mA plötzlich auf einen Wert von 0.12 mA ab und bleibt über einen weiten Potentialbereich (bis ca. 2.5 V) konstant.

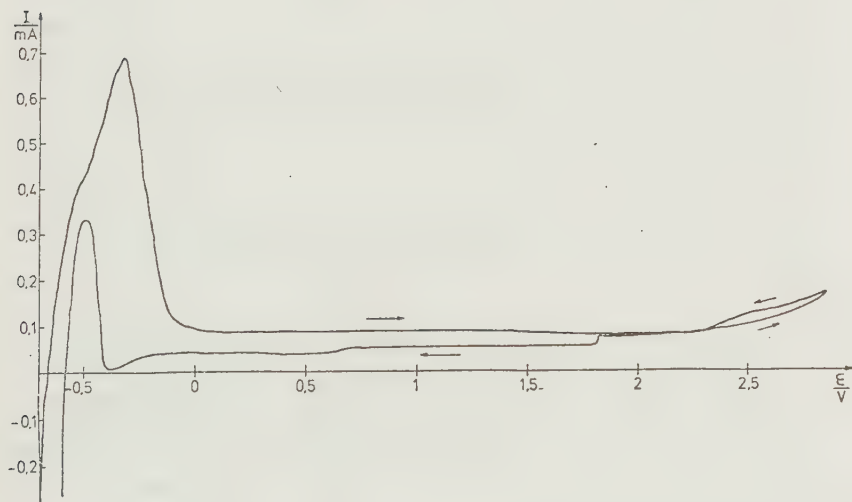


Abb.39 Strom-Spannungs-Kurve des Systems $\text{Ti}/1\text{n NH}_4\text{F}$

Obwohl in diesem Bereich noch Strom fließt, zeigt die Elektrode ein Verhalten, das einem Aktiv-Passiv-Übergang entspricht. Den Zustand nach dem Fladepotential von $-0,1$ V kann man deshalb als teilweise aktivierten Zustand der Elektrode nennen. D.h., das System zeigt einerseits den für die Passivität typischen Abfall der Stromstärke, andererseits findet Metall- und Deckschichtauflösung statt. In diesem Bereich konkurrieren Deckschichtbildung und Deckschichtauflösung miteinander. Die Elektrode kann in korrosiven Medien also nur teilweise passiv werden.

Zu jedem Potential stellt sich eine stationäre Dicke der Deckschicht ein, die sicher mit steigender Spannung wächst (vgl. Verhältnisse bei Eisen in $1n$ H_2SO_4 /57/ s. 527). Die Spannung von $-0,32$ V entspricht der Passivierungsspannung bei Systemen, die in einen vollständigen Passivzustand übergehen. Läßt man die Spannung von anodischen Werten in kathodische Richtung laufen, so tritt wieder eine vollständige Aktivierung der Elektrode bei einer Aktivierungsspannung von $-0,4$ V ein. Die kritische Passivierungsstromdicht beträgt etwa 1 mA/cm^2 (die Fläche der Elektrode beträgt $0,8 \text{ cm}^2$), und der Korrosions- bzw. Metallauflösungsstrom im teilweisen Passivbereich liegt bei $0,1 \text{ mA/cm}^2$.

In $0,1n$ HF liegen die Verhältnisse ähnlich. Die potentiostatische Strom-Spannungskurve ist in Abb.40 dargestellt. In $0,1$ HF ist der Metallauflösungsstrom jedoch größer; das Metall geht also schneller in Lösung. Der korrosionsstrom im Bereich der teilweisen Passivität beträgt $0,7 \text{ mA/cm}^2$, die Passivierungsstromdichte ist 6 mA/cm^2 . Das Gleichgewichtspotential liegt bei $-1,3$ V (gegen $H_2/O, 1n$ HF). Fladepotential und Aktivierungspotential liegen nahezu identisch bei $-0,7$ V. Das Passivierungspotential beträgt -1 V.

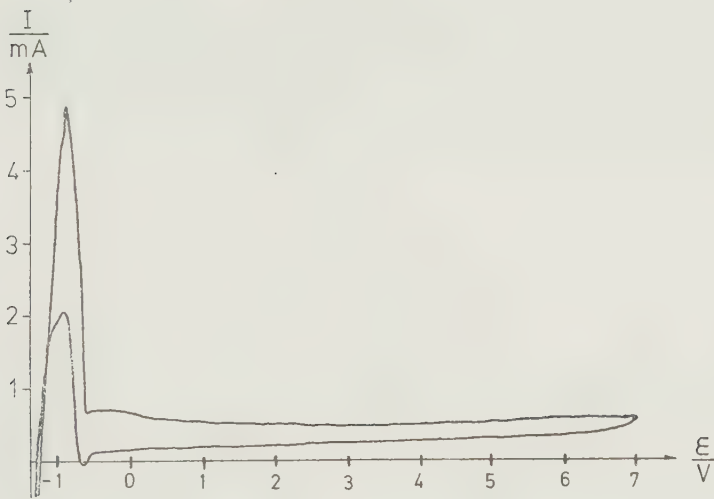


Abb.40 Stationäre Strom-Spannungs-Kurve für das System Ti/O,1n HF.

Im Folgenden sollen nun Impedanzspektren in den oben genannten korrosiven Medien besprochen werden. Es wird auf diese Art sowohl der aktive Bereich als auch der teilweise passive Zustand der Elektrode untersucht.

4.3.2 Die aktive Titan-Elektrode

Um eine genügende Stromstärke im aktiven Bereich zu erhalten wurde ein Elektrolyt aus einer Mischung von 1n NH_4F und 0,1n HF im Verhältnis 2 : 1 hergestellt. Die Lösung ist also 2/3n bezüglich NH_4F und 1/30n bezüglich HF. Abb.41 zeigt zwei Impedanzkurven im aktiven Bereich.

Abb.41 Impedanzspektren des Systems $\text{Ti}/2/3\text{n } \text{NH}_4\text{F} + 1/30\text{n HF}$.

Kurve 1: $E_{\text{me}} = -0,6 \text{ V}$, $I_{\text{me}} = 1 \text{ mA}$;
Kurve 2: $E_{\text{me}} = -0,3 \text{ V}$, $I_{\text{me}} = 3,6 \text{ mA}$
(beide Ströme sind anodisch).

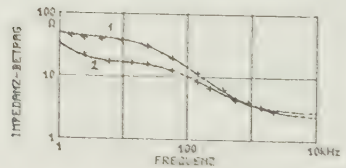
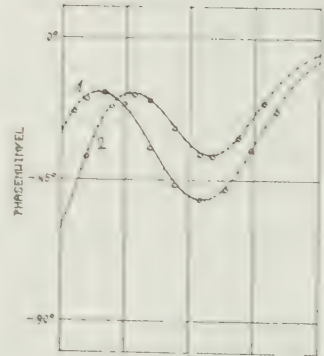


Abb.42 stellt das Ersatzschaltbild dar, das die experimentell gefundenen Spektren wiedergibt. Die Optimierung der Parameter (vgl. 3.2) hat die Richtigkeit des vermuteten Schaltbildes bestätigt. Tab.11 zeigt die Werte der optimierten Werte der Schaltelemente.

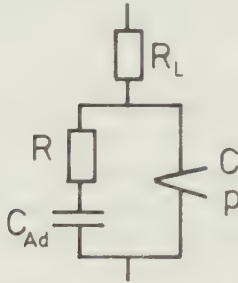


Abb.42 Ersatzschaltbild zum System in Abb.41

Tab.11 Zahlenwerte der Schaltelemente in Abb.42

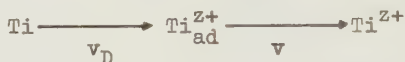
Kurven-Nr.	$C/\mu F$	$R/k\Omega$	C_{ad}/mF	C/Ω	p/Ω
1	347	17	0.7	43	0.4
2	131	17	5	15	0.6

Diskussion der Meßwerte:

Deutlich ist zu erkennen, daß auch im aktiven Bereich noch eine Deckschicht vorhanden ist. Der relativ große Wert für C und p deutet jedoch an, daß die Deckschicht dünn sein muß. Ihre Dicke und Struktur ist unabhängig von der Metallauflösung. Parallel zur Schichtimpedanz liegt

ein Zweig mit einer Kapazität, die wegen ihrer Größe ($C \approx 6 \text{ mF}$) einen Adsorptionsvorgang vermuten läßt.

Das Zustandekommen dieses Impedanzzweiges aus Widerstand R und Adsorptionskapazität C_{ad} läßt sich wie folgt erklären. Das Auftreten einer Adsorptionskapazität beweist, daß das Metall nicht unmittelbar in Lösung geht, sondern erst an der Oberfläche adsorbiert wird und dann in den Elektrolyt übertritt. Das führt zu folgender Reaktion:



Die Ladung ze wird nur beim Übergang des Metalls von der Metallphase in den Adsorptionszustand abgegeben. Die Abdiffusion in die Lösung soll nicht mit einem Ladungsübertritt verbunden sein.

Ti geht als Ti^{4+} -, Ti^{3+} - und Ti^{2+} -Ion in Lösung. Vorwiegend treten jedoch die violetten Ti^{3+} -Ionen in den Elektrolyt über /10/.

4.3.3 Ableitung der Faraday-Impedanz für die aktive Ti-Elektrode

Im folgenden soll der Adsorptionszweig im Ersatzschaltbild Abb.42 begründet werden. Dazu wird der komplexe Widerstand für die obenstehende elektrochemische Reaktion abgeleitet.

Für die kinetischen Ströme v_D (Durchtritt in den Adsorptionszustand) und v (Desorption) kann man kinetische Ansätze machen. Die Verknüpfung von v_D mit dem Potential wird durch die Butler-Volmer-Gleichung /62,63/ wiedergegeben, die vom Potential ε , dem Bedeckungsgrad θ und dem Durchtrittskoeffizient α ($0 < \alpha < 1$) abhängt. y setzt man zu

$$y = \frac{zF}{RT} \varepsilon \quad (67)$$

$$v_D = (1 - \theta) \cdot \exp(\alpha y) - \theta \exp((\alpha - 1)y) \quad (68)$$

F ist die Faradaykonstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und z die Ladungszahl der durchtretenden Metallionen. Da nur v_D den elektrischen Strom bestimmt, gilt für die Durchtrittsströmdichte j_D :

$$j_D = zFv_D \quad (69)$$

Nimmt man an, daß Γ die Flächendichte bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche durch den adsorbierten Stoff ist (Einheit: Mol/cm²), so beschreibt $\Gamma\theta$ den teilweisen Bedeckungsgrad.

Da v nicht mit einer Ladungsänderung des Ions bzw. Atoms verbunden ist, kann v nur eine Funktion von θ und der Konzentration der durchgetretenen Ionen vor der Oberfläche sein. c sei die Variable für die Oberflächenkonzentration. Der kinetische Ansatz für v lautet:

$$v = \bar{k}\theta - \bar{k}c(1 - \theta) \quad (70)$$

Die zeitliche Änderung von θ wird durch die folgende Bilanzgleichung beschrieben:

$$\Gamma \frac{d}{dt} \theta = v_D - v \quad (71)$$

Die Folge der angelegten Wechselspannung ist, daß alle Zustandsgrößen der Gleichungen (68), (70) und (71) einen periodischen Anteil enthalten:

$$v_D = \bar{v}_D + \tilde{v}_D; v = \bar{v} + \tilde{v}; \theta = \bar{\theta} + \tilde{\theta}; c = \bar{c} + \tilde{c} \quad (72)$$

$\bar{v}_D, \bar{v}, \bar{\theta}, \bar{c}$ sind die Größen im stationären Zustand bei angelegter Gleichspannung. Da die angelegte Wechselspannung nur kleine Abweichungen vom stationären Zustand hervorrufen soll, kann man die Gleichungen (68), (70) und (71) in Gleich- und Wechselstromanteile aufspalten und die Exponentialfunktion für kleine Werte des Exponenten entwickeln. An dieser Stelle interessieren nur die periodischen Anteile, da sie zur angestrebten Impedanzfunktion führen. Mit den Abkürzungen

$$\vec{v}_D = (\bar{v} - \bar{\theta}) \exp(\alpha \bar{y}), \quad \vec{v}_D' = \bar{\theta} \exp[(\alpha - \gamma) \bar{y}] \quad (75)$$

$$v_D' = \alpha \vec{v}_D + (1 - \alpha) \hat{v}_D \quad (74)$$

$$v_D'' = \vec{v}_D' (1 - \bar{\theta}) + \hat{v}_D' \bar{\theta} \quad (75)$$

erhält man für $\tilde{v}_D$:

$$\tilde{v}_D = -v_D' \tilde{\theta} + v_D'' \tilde{y} \quad (76)$$

Mit den Abkürzungen

$$\vec{v} = \vec{k} \bar{\theta}, \quad \hat{v} = \vec{k} \bar{c} (1 - \bar{\theta}) \quad (77)$$

$$v'' = \vec{v} \bar{\theta} + \hat{v} (1 - \bar{\theta}) \quad (78)$$

erhält man für $\tilde{v}$:

$$\tilde{v} = v'' \tilde{\theta} - \frac{\tilde{v}}{c} \tilde{c} \quad (79)$$

Der periodische Anteil von θ ist gegeben durch

$$\Gamma \tilde{\theta} = \frac{1}{1 - \omega} (\tilde{v}_D - \tilde{v}) \quad (80)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß $\tilde{\Theta}$ das gleich Frequenzverhalten zeigt, wie $\tilde{E}$. Es gilt deshalb $d\tilde{\Theta}/dt = i\omega\tilde{\Theta}$.

Die Konzentration c vor der Oberfläche wird durch den Diffusionsvorgang eingestellt. Nimmt man an, daß der Anteil $\tilde{c}$ der Konzentration in die Lösung hinein exponentiell gedämpft ist und daß sein Frequenzverhalten der Wechsellspannung $\tilde{E}$ entspricht (bis auf eine ortsabhängige Phasenverschiebung), so kann man schreiben:

$$\tilde{c} = \hat{c} \cdot \exp(-x/l) \cdot \exp(i(\psi - x/l)) \cdot \exp(i\omega t) \quad (81)$$

ψ ist ein geeigneter Phasenwinkel, der im weiteren keine Rolle mehr spielt. Aus den Fickschen Gesetzen mit der Diffusionskonstanten D

$$\tilde{v} = -D \cdot d\tilde{c}/dx, \quad d\tilde{c}/dt = D \cdot d^2\tilde{c}/dx^2 \quad (82)$$

folgt:

$$\tilde{v} = \sqrt{i\omega D} \cdot \tilde{c} \quad (83)$$

Das Problem der Diffusionshemmung wurde bereits von verschiedenen Autoren untersucht /38,41,64,65,66/. Setzt man $\tilde{c}$ aus (83) in (79) ein, so erhält man:

$$\tilde{v} = v' \tilde{\Theta} - \frac{\tilde{v}}{\tilde{c} \sqrt{i\omega D}} \tilde{v} \quad (84)$$

Löst man nach $\tilde{v}$ auf so kann man (84) umformen zu:

$$\tilde{v} = v' / (1 + \frac{\tilde{v}}{\tilde{c} \sqrt{i\omega D}}) \tilde{\Theta} \quad (85)$$

Die Gleichungen (76), (80) und (85) sind nun die Basisgleichungen für die Berechnung von $\tilde{v}_D$. Die Größe $\tilde{v}_D$ liefert

den periodischen Anteil der Stromdichte $\tilde{j}_D$ und dieser führt dann mit $Z = \tilde{z}/(A\tilde{j}_D)$ zur Impedanz des Systems. Dabei ist der fließende Wechselstrom durch $\tilde{i}_D = A\tilde{j}_D$ gegeben. A bezeichnet die Fläche der Elektrode.

Da drei Gleichungen für die Unbekannten $\tilde{v}_D$, $\tilde{v}$ und $\tilde{\theta}$ vorliegen, ist das Gleichungssystem eindeutig zu lösen. Eliminiert man $\tilde{v}_D$, so ergibt sich als Faraday-Impedanz für die Durchtrittsreaktion mit nachfolgender Adsorption ¹⁾:

$$Z_F = \frac{RT}{z_F^2} \left(\frac{1}{v_D} + \frac{1}{i\omega} \frac{v_D'}{v_D} - \right. \\ \left. - \frac{1}{i\omega} \frac{v_D'}{v_D} \frac{1}{v_D'} \frac{v_D''}{v_D'} \frac{1}{1/v_D' + \frac{1}{v_D'/(v_D' \tilde{c} \sqrt{i\omega D})} + v_D''/(v_D' i\omega)} \right) \quad (86)$$

Dabei wurde benutzt:

$$v' = \frac{1}{2} \cdot (\vec{v} + \overleftarrow{v}) \quad (87)$$

Die Faraday-Impedanz Z_F läßt sich in einen Ausdruck bringen, der eine Zergliederung als Verknüpfung von Impedanzelementen in Form eines Schaltbildes (Abb. 43) zuläßt.

$$Z_F = R_D + \frac{1}{1/Z + 1/(R + W)} \quad (88)$$

Der letzte Term stellt die Parallelschaltung von Z mit der Serienschaltung von R und W dar.

Mit den Abkürzungen

$$r_D = \overleftarrow{v}_D / \vec{v}_D \quad \text{und} \quad r = \overleftarrow{v} / \vec{v} \quad (89)$$

¹⁾ Im folgenden sind alle angegebenen Widerstände, Kapazitäten, Warburgimpedanzen u.s.w. auf die Flächeneinheit 1 cm^2 bezogen. Die Fläche A der Elektrode kann leicht in jede Endformel eingesetzt werden.

erhalten die Impedanzelemente in (88) folgende Abhängigkeit von den ursprünglichen Größen:

"Durchtrittswiderstand"

$$R_D = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{1}{\bar{\alpha} + (1 - \bar{\alpha}) r_D} \quad (90)$$

"Adsorptionskapazität"

$$Z = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{1}{i\omega \bar{\theta} \bar{\alpha} + (1 - \bar{\alpha}) r_D} \frac{\bar{\theta}/(1 - \bar{\theta}) + r_D}{1}$$

"Widerstand"

$$R = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{\bar{\theta}/(1 - \bar{\theta}) + r_D}{\bar{\alpha} + (1 - \bar{\alpha}) r_D (1 + r_D \bar{\theta}/(1 - \bar{\theta}))} \quad (91)$$

"Warburgimpedanz"

$$W = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{(\bar{\theta}/(1 - \bar{\theta}) + r_D) \cdot r}{c \sqrt{i\omega D} (\bar{\alpha} + (1 - \bar{\alpha}) r_D (1 + r_D \bar{\theta}/(1 - \bar{\theta})))} \quad (92)$$

Der Ausdruck (88) für die Faraday-Impedanz gilt allgemein für jede Durchtrittsreaktion mit vollständigem Ladungsdurchtritt, auf den ein Adsorptionsschritt folgt und bei der das adsorbierte Ion dann desorbiert wird und in die Lösung diffundiert.

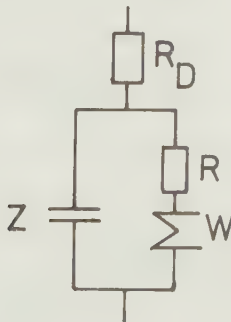


Abb. 43 Schaltbild zur Faraday-Impedanz einer Durchtrittsreaktion mit nachgelagerter Adsorption und nachfolgender Diffusion.

Um das Problem zu vereinfachen und auf den hier vorliegenden Fall anzuwenden, wird berücksichtigt, daß das System in anodischer Richtung weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Es fließen in anodischer Richtung Ströme von 1 mA bzw. 3,6 mA. Man kann daher annehmen, daß die Ströme in anodischer Richtung wesentlich größer sind als die Ströme in kathodischer Richtung. Es gilt daher:

$$\vec{v}_D \gg \overleftarrow{v}_D \quad \text{und} \quad \vec{v} \gg \overleftarrow{v} \quad (93)$$

Daraus folgt:

$$r_D \ll 1 \quad \text{und} \quad r \ll 1 \quad (94)$$

Im hier angenommenen total irreversiblen Fall darf man

$$r_D = 0 \quad \text{und} \quad r = 0 \quad (95)$$

annehmen. Aus der Stationarität, die das System im Experiment besaß, folgt weiterhin:

$$\vec{v}_D = \vec{v} \quad (96)$$

Setzt man die Beziehungen (95) und (96) in (90) bis (92) ein, so erhält man einfachere Ausdrücke für die Impedanz-elemente

$$R_D = \frac{RT}{z^2 F^2 \alpha \vec{v}} \quad R = \frac{RT \bar{\Theta} / (1 - \bar{\Theta})}{z^2 F^2 \alpha \vec{v}} \quad (97)$$

Wenn die Hälfte der Oberfläche bedeckt ist ($\bar{\Theta} = 1/2$) gilt $R_D = R$. Z vereinfacht sich zu:

$$Z = \frac{RT}{i \omega z^2 F^2 \Gamma (1 - \bar{\Theta}) \alpha} \quad (98)$$

Bevor man in Gleichung (92) den Grenzübergang $r_D, r \rightarrow 0$ vollzieht, muß man nachprüfen, welchem Grenzwert der Quotient $r/\bar{c}$ zustrebt. Aus den Gleichungen (77) und (89) folgt:

$$\frac{r}{\bar{c}} = K \frac{1 - \bar{\theta}}{\bar{\theta}} \quad (99)$$

Dabei wurde $K = \overleftarrow{k}/\overrightarrow{k}$ gesetzt. Gleichung (99) wird nun in (92) eingesetzt. Läßt man r und r_D gegen Null gehen, so erhält man für W :

$$W = \frac{RT}{z^2 F^2 \sqrt{i\omega D}} \frac{K}{\alpha} \quad (100)$$

Führt man die Gleichgewichtskonzentration bei $\bar{\theta}_g = 1/2$ ¹⁾

$$c_0 = 1/K \quad (101)$$

in (100) ein, so kann man für (100) letztlich schreiben:

$$W = \frac{RT}{z^2 F^2 \sqrt{i\omega D}} \frac{A_d}{c_0 \alpha \sqrt{i\omega}} \quad (102)$$

Vergleicht man nun das theoretisch gefundene Schaltbild (Abb.43) mit dem Ersatzschaltbild (Abb.42) für die Messungen, so stellt man fest, daß der Parallelzweig mit Widerstand und Warburgimpedanz im Meßbereich der Apparatur nicht nachgewiesen werden kann. Der Widerstand R_D ist jedoch vorhanden; er ist in Abb.42 R genannt worden. Ebenso ist die Kapazität Z vorhanden; ihr entspricht in Abb.42 die Kapazität C_{ad} .

1) Die Langmuirisotherme für den Gleichgewichtsbedeckungsgrad lautet $\theta_g = K \cdot c_0 (1 - \bar{\theta}_g)$

Daraus folgt für $\bar{\theta}_g = 1/2$ der Zusammenhang $K \cdot c_0 = 1$.

verursacht der Parallelwiderstand mit Widerstand und Warburg-Impedanz nicht nachweisbar. Die Widerstände R_{ad} und R sind von der gleichen Größenordnung. Es gilt nämlich:

$$R = R_D \frac{\bar{\theta}}{1 - \bar{\theta}} \quad (103)$$

Also muß die Impedanz, den die Diffusion hervorruft, wesentlich größer sein als die Impedanz der Adsorption.

Der Warburgparameter A_D

$$A_D = \frac{RT}{z^2 F^2 A \kappa_0 \sqrt{D}} \quad (104)$$

muß also wesentlich größer sein als die inverse Kapazität der Adsorption aus (96).

$$C_{ad} = \frac{z^2 F^2 A \Gamma (1 - \bar{\theta})}{RT} \quad (105)$$

Der Impedanzbetrag des Adsorptionszweiges ist bei $F = 1 \text{ V}$ hi. ca. 35Ω . Nach der obigen Diskussion muß dann $\kappa_0 \sqrt{D} A_D$ wesentlich größer sein als 35Ω . Da $\kappa_0 \sqrt{D} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ und $F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ mol/e}$ ist, muß $\kappa_0 \sqrt{D} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ gelten. Das ist ein durchaus möglicher Wert für die Konzentration C_0 im total irreversiblen Fall.

Für κ_0 folgt die Bedingung $\kappa_0 \gg 35 \Omega s^{-1/2}$. Vergleicht man diese Bedingung mit Werten der Tab. 4, so kann man erkennen, daß die Annahme $\kappa_0 \gg 35 \Omega s^{-1/2}$ durchaus realistisch ist.

C_{ad} erhält durch das Experiment einen Wert von ca. 5 mF . Setzt man $\bar{\theta} = 0.2$ voraus, so kann man eine Sättigungskonzentration an der Oberfläche von $\Gamma = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ berechnen. Das entspricht die richtige Größenordnung von $2,4 \cdot 10^{14}$ freien Plätzen an der Oberfläche.

1) Wie auf S. 40 Ann. 1) sind alle Schaltelementgrößen auf die Elektrodenoberfläche von 1 cm^2 Flächeninhalt bezogen. Zur Diskussion der Größenordnungen wurde die Fläche A in die Formeln (104) und (105) eingesetzt um die richtigen Dimensionen zu erhalten.

2) Siehe Ann. 1).

Zusammenfassung:

Aus der Durchtrittsreaktion mit nachgelagerter Adsorption und Diffusion folgt ein Ersatzschaltbild für die Faraday-Impedanz des Systems, das unter einer Annahme mit dem experimentell gefundenen identisch ist: Die Gleichgewichtskonzentration c_0 der Ionen vor der Oberfläche ist wesentlich kleiner als $3 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/cm}^3$. Bei der vorliegenden Reaktion der Metallauflösung im aktiven Bereich der Elektrode ist daher die Desorption der Ionen stark gehemmt. Die im Adsorptionszustand vorliegenden Titanionen Ti^{2+} sind deshalb stark gebunden. Der Durchtritt in den Adsorptionszustand ist wesentlich weniger gehemmt.

Tab.11 zum Schaltbild in Abb.42 entnimmt man, daß die Metallphase mit einer dünnen, oxidischen Deckschicht überzogen ist. Die Metallionen müssen daher durch diese Schicht hindurch, bevor sie in den Adsorptionszustand übergehen können. Die Adsorption findet also an der Deckschicht statt.

4.3.4 Die teilweise passive Titanelektrode

An den aktiven Potentialbereich der Elektrode schließt sich ein Bereich an, in dem die Stromdichte auf Werte zwischen $0,1 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $0,5 \text{ mA/cm}^2$ absinkt. Bemerkenswert ist, daß die Stromdichte in diesem Bereich nahezu potentialunabhängig ist. Offensichtlich finden zwei Reaktionen statt, die zum elektrischen Strom durch die Zelle beitragen. Einerseits löst sich das Metall auf, andererseits fließt ein Passivierungsstrom, der die Deckschicht nachbildet, welche durch den Elektrolyten gesamtstromlos aufgelöst wurde.

Zur Analyse dieser Reaktion wurden Impedanzspektren im Elektrolyten bestehend aus $2/3n \text{ NH}_4\text{F}$ und $1/30n \text{ HF}$ als Gemisch aufgenommen. Das erstaunliche an der Phasenwinkelkurve ist das Auftreten positiver Phasenwinkel. Abb.44 zeigt die Impedanzspektren des Systems.

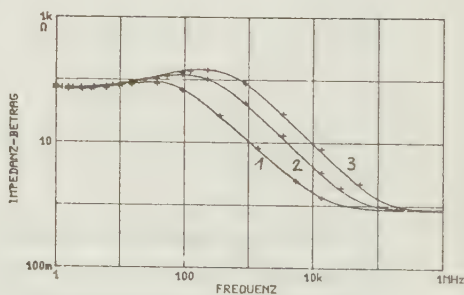
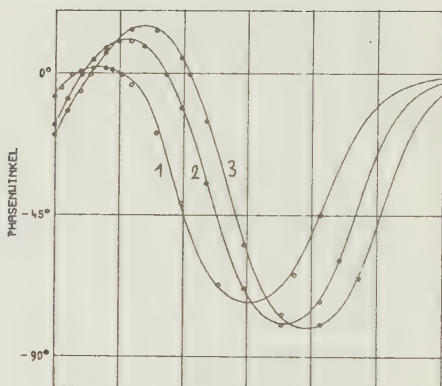
Abb.44 Impedanzspektren des Systems $Ti/2/3NH_4F + 1/30n HF$ im Passivbereich mit Korrosion.

Kurve 1: $E = 0.78 V$, $I = 1.4 mA$;

Kurve 2: $E = 3 V$, $I = 2.6 mA$;

Kurve 3: $E = 6 V$, $I = 4.5 mA$.

(Bezugselektrode: Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyt)



Da in den Meßkurven positive Phasenwinkel auftreten, muß das äquivalente Schaltbild eine neue Schaltelement-Art besitzen, die Induktivität. Eine Induktivität als einziges Element eines Schaltbildes erzeugt Phasenwinkel von $+ 90^\circ$. Da der Phasenwinkel bei kleinen Frequenzen wieder

negativ wird, muß sich in Serie zur Induktivität eine Kapazität befinden. Abb.45 stellt das Ersatzschaltbild dar, mit dem sich die experimentellen Spektren nachbilden lassen.

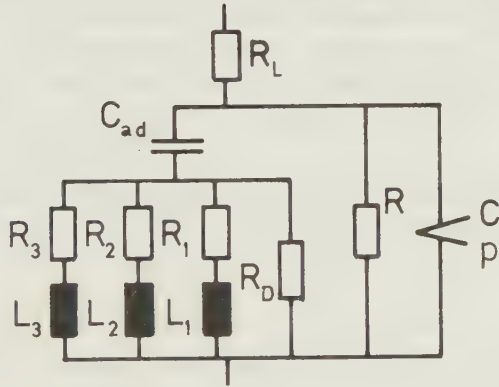


Abb.45 Ersatzschaltbild zum System inAbb.44

Tab.12 Zahlenwerte der Schaltelemente in Abb.45 zu den verschiedenen Kurven in Abb.44

Kurven-Nr.	L_1/H	L_2/H	L_3/H	R_1/Ω	R_2/Ω	R_3/Ω
1	3.8	2.8	19.9	925	489	462
2	3.2	4.9	20.0	612	342	438
3	1.6	3.7	5.3	497	399	343

Kurven-Nr.	C_{ad}/mF	R_D/Ω	$C/\mu F$	$p \cdot 100$	R/Ω	R_L/Ω
1	11.7	149	32.7	9.7	535	0.84
2	30.2	291	4.5	1.2	219	0.87
3	4.0	223	1.7	0.2	462	0.86

Für die Nachbildung des runden Phasenwinkelverlaufs im Bereich positiver Phasenwinkel war es nötig, mehrere Serienschaltungen von R und L parallel zu legen (siehe Abb.45). Für die Optimierung der vorliegenden Kurven genügen drei Parallelzweige. Versucht man den Phasenwinkel als Funktion der Frequenz mit nur einer RL-Serienschaltung optimal nachzubilden, so sieht man bald, daß sich die Kurvenformen wegen ihrer unterschiedlichen Gestalt nicht zur Deckung bringen lassen (siehe Abb.46).

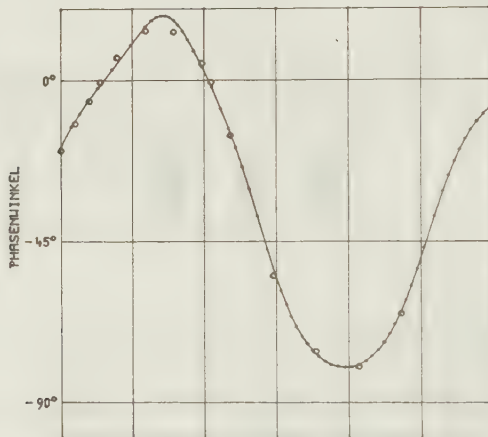


Abb. 46 Optimierung der Phasenwinkelkurve mit einer einzigen RL-Serienschaltung. Gravierende Differenzen treten bei positiven Phasenwinkeln auf.

Diskussion der Meßergebnisse:

Die Parameter C und p des Verlustkondensators sind im Vergleich zu bisherigen Ergebnissen relativ klein. Die vorhandene Passivschicht ist also entweder dicker als im Fall der aktiven Elektrode oder sie bedeckt nur einen

kleinen Teil der Elektrode und die Deckschicht enthält wenig Ladungsträger (siehe p-Wert). In jedem Fall steigt die Schichtdicke mit zunehmender Spannung, was man auch an den kleiner werdenden p-Werten beobachten kann, die durch die Beziehung $p = k/d$ mit der Schichtdicke d verknüpft sind (siehe 2.5). Die RL-Serienschaltungen zeigen nach bisherigen Erfahrungen /9/ einen Aktiv-Passiv-Übergang an, der jedoch an der Oberfläche inhomogen stattfindet. Zur theoretischen Nachbildung der Impedanzspektren waren deshalb Parallelschaltungen von RL-Gliedern mit unterschiedlichen Zeitkonstanten L/R notwendig.

Aus den einzelnen Werten L_i und R_i ($i = 1,2,3$) kann man für die verschiedenen Kurven der Meßreihe Durchschnittswerte errechnen.

1)

Kurve 1: $L = 1,95 \text{ H}$, $R = 189 \text{ } \Omega$.
Kurve 2: $L = 1,80 \text{ H}$, $R = 146 \text{ } \Omega$.
Kurve 3: $L = 0,90 \text{ H}$, $R = 134 \text{ } \Omega$.

Mit zunehmendem Potential und daher mit zunehmender Stromstärke wird die Induktivität kleiner. Ihr Einfluß auf das Impedanzspektrum ist dann größer (siehe Abb.44). Sie macht sich dann, wie die Spektren der Meßreihe zeigen, noch bei höheren Frequenzen bemerkbar. Der Änderung der aktiven Oberfläche ist offensichtlich ein Adsorptionsschritt im Schaltbild vorgelagert (siehe Abb.45). Die Ableitung der Faraday-Impedanz für die Reaktion (siehe 4.3.5) wird aufzeigen, auf welchem Mechanismus diese Serienschaltung beruht.

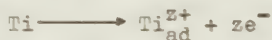
Die Kapazität C_{ad} unterscheidet sich bei der Optimierung deutlich von einer Verlust-Kapazität. Die Berechnung der Parameterwerte mit Hilfe des Programms (siehe 3.2) hat bewiesen, daß für C_{ad} nur ein verlustfreier Kondensator in Frage kommt.

- 1) Der Wert für die Induktivität ist unsicher, da bei Kurve 1 das induktive Verhalten noch schwach ausgeprägt ist.

Das experimentelle Ersatzschaltbild soll theoretisch begründet werden. Insbesondere soll auf die Entstehung der Induktivität eingegangen werden. Im Bereich der teilweisen Passivität der Elektrode finden an der Oberfläche zwei Prozesse statt:

1. Auflösung des Metalls über einen Adsorptionszustand. Zum Teil verhält sich die Elektrode daher aktiv (vgl. 4.3.2). Ein Teil der Ionen diffundiert nach der Desorption in die Lösung.
2. Ein anderer Teil der Ionen reagiert im Adsorptionszustand auf der Oberfläche mit Wasser zu einem Titanoxid (in den meisten Fällen zu TiO_2 ; das Auftreten der nichtstöchiometrischen Verbindungen soll außer Acht bleiben). Diese Ionen tragen damit zur Passivierung der Oberfläche bei. Durch die Fluoride wird die Passivschicht wieder aufgelöst.

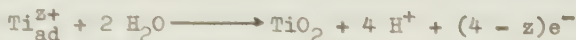
Es sind also folgende chemische Reaktionen beteiligt, die mit einem Strom in anodischer Richtung verbunden sind:



Folgereaktion nach (1.) ist:



Weist gehen β -wertige Ionen in Lösung. Die beiden Reaktionsgleichungen beschreiben die aktive Auflösung. Statt einer Weiterdiffusion in die Lösung kann anodische Deckschichtbildung erfolgen (2.).



Wegen des Faktors $(4-z)$, der die Zahl der abgegebenen Elektronen angibt, tragen nur Ionen zur Passivierungsstromdichte bei, die höchsten β -wertig sind. Da die Induktivität dann auftritt, wenn die Passivierung mit einem Strom verbunden ist, kann man annehmen, daß fast nur β -wertige oder niedriger wertige

Ionen im Adsorptionszustand vorliegen.

Die Auflösung der Passivschicht geschieht nach folgender Gleichung:



Sie verläuft gesamtstromlos.

4.3.5 Ableitung der Faraday-Impedanz für den teilweise passiven Zustand

Die Reaktionsgleichungen müssen nun in kinetische Gleichungen mit den entsprechenden Bilanzgleichungen übertragen werden. Der Formalismus ist ähnlich dem bei der aktiven Auflösung (siehe 4.3.3) benutzten mathematischen Apparat. Die Butler-Volmer-Gleichung für den Durchtritt in den Adsorptionszustand lautet:

$$v_D = (1 - \theta) \exp(\alpha_D y) - \theta_M \exp((\alpha_D - 1)y) \quad (106)$$

θ setzt sich nun additiv zusammen aus dem Bedeckungsgrad für die Metallionen θ_M und dem Bedeckungsgrad für die Oxidverbindung θ_P .

$$\theta = \theta_M + \theta_P \quad (107)$$

y enthält die angelegte Spannung in der Form:

$$y = \frac{zF}{RT} \epsilon \quad (108)$$

z ist die Wertigkeit der Ionen, für die übrigen Konstanten siehe (68).

Der Adsorptions-Desorptionsstrom ist gegeben durch:

$$v = \vec{k} \theta_M - \overleftarrow{k} \cdot c(1 - \theta) \quad (109)$$

Bis zu dieser Stelle sind die Formeln analog zum aktiven Fall. Nun tritt noch eine kinetische Gleichung für die Passivierung hinzu. Sie führt zu einer Oxydation des Titans. Der Oxydationsstrom v_0 lautet deshalb:

$$v_0 = \Theta_M \exp(\alpha_0 y') - \Theta_P \exp((\alpha_0 - 1)y') \quad (110)$$

Dabei ist

$$y' = \frac{z'F}{RT} \varepsilon \quad (111)$$

z' ist nach der Reaktionsgleichung für die Oxydation des Ti zu TiO_2 mit z verbunden durch:

$$z' = 4 - z \quad (112)$$

In Gleichung (106) und (110) muß unterschieden werden zwischen dem Durchtrittsfaktor für den Metallionendurchtritt α_D und für die Passivierung α_P . Für Θ_M und Θ_P gelten Bilanzgleichungen:

$$r \frac{d}{dt} \Theta_M = v_D - v - v_0 \quad (113)$$

$$r \frac{d}{dt} \Theta_P = v_0 - v_A \quad (114)$$

v_A ist die Geschwindigkeit der Deckschichtauflösung. Sie verläuft ohne elektrischen Strom, da sich der Oxydationszustand des Ti beim Übergang von TiO_2 zu $(TiF_6)^{2-}$ nicht ändert. Man kann folgenden Ansatz machen:

$$v_A = \vec{k}_A \Theta_P - \overleftarrow{k}_A c_A (1 - \Theta_P) \quad (115)$$

c_A ist die Konzentration der Reaktionsprodukte vor der Elektrode.

analog zur Betrachtung der Vorgänge an der aktiven Elektrode werden nun die Gleichungen für die periodischen Anteile der einzelnen Geschwindigkeiten abgeleitet. Die Abkürzungen sind ähnlich wie im aktiven Fall gewählt (siehe 4.3.3).

$$\tilde{v}_D = -v_D' \tilde{\Theta}_M - v_D^P \tilde{\Theta}_P + v_D' \tilde{y} \quad (116)$$

$$\tilde{v} = v'' \tilde{\Theta}_M + v^P \tilde{\Theta}_P - \frac{\overleftarrow{v}}{c} \tilde{c} \quad (117)$$

$$\tilde{v}_O = v_O^M \tilde{\Theta}_M - v_O^P \tilde{\Theta}_P + v_O' \tilde{y}' \quad (118)$$

$$\tilde{v}_A = v_A' \tilde{\Theta}_P - \frac{\overleftarrow{v}_A}{c_A} \tilde{c}_A \quad (119)$$

Die Gleichungen (116) bis (119) sind die Linearisierungen der Gleichungen (106), (109), (110) und (115). Die beiden Gleichungen (116) und (118) enthalten auch den periodischen Anteil des Potentials. Die Wechselstromanteile der Bilanzgleichungen für die Bedeckungsgrade lauten:

$$\tilde{\Theta}_M = \frac{1}{i\omega\tau} (\tilde{v}_D - \tilde{v} - \tilde{v}_O) \quad (120)$$

$$\tilde{\Theta}_P = \frac{1}{i\omega\tau} (\tilde{v}_O - \tilde{v}_A) \quad (121)$$

Folgende Abkürzungen wurden in (116) bis (119) benutzt:

$$\begin{aligned} v_D' &= \overrightarrow{v}_D / (1 - \overline{\Theta}) + \overleftarrow{v}_D / \overline{\Theta}_M \\ v'' &= \overrightarrow{v} / \overline{\Theta}_M + \overleftarrow{v} / (1 - \overline{\Theta}) \\ v_A' &= \overrightarrow{v}_A / \overline{\Theta}_P + \overleftarrow{v}_A / (1 - \overline{\Theta}_P) \end{aligned} \quad (122)$$

$$\begin{aligned}
 v_D^I &= \alpha_D \vec{v}_D + (1 - \alpha_D) \overleftarrow{v}_D \\
 v_O^I &= \alpha_O \vec{v}_O + (1 - \alpha_O) \overleftarrow{v}_O \\
 v^I &= \frac{1}{2} (\vec{v} + \overleftarrow{v}) \\
 v_A^I &= \frac{1}{2} (\vec{v}_A + \overleftarrow{v}_A)
 \end{aligned}
 \tag{123}$$

$\vec{v}_D, \overleftarrow{v}_D, \vec{v}, \overleftarrow{v}, \vec{v}_A, \overleftarrow{v}_A, \vec{v}_O$ und $\overleftarrow{v}_O$ sind entsprechend (73) bzw. (77) definiert.

Als Abkürzungen wurden noch eingeführt:

$$\begin{aligned}
 v_D^P &= \vec{v}_D / (1 - \bar{\Theta}) \\
 v^P &= \overleftarrow{v} / (1 - \bar{\Theta}) \\
 v_O^M &= \vec{v}_O / \bar{\Theta}_M \\
 v_O^P &= \overleftarrow{v}_O / \bar{\Theta}_P
 \end{aligned}
 \tag{124}$$

$\tilde{c}$ und $\tilde{c}_A$ kann man wieder mit Hilfe der Diffusionsgleichungen eliminieren. Man erhält folgende Relationen (vgl. (81) bis (83)):

$$\begin{aligned}
 \tilde{v} &= \sqrt{i\omega D} \tilde{c} \\
 \tilde{v}_A &= \sqrt{i\omega D} \tilde{c}_A
 \end{aligned}
 \tag{125}$$

(129) wird in (117) bzw. (119) eingesetzt.

Der Weg zur Impedanzfunktion verläuft folgendermaßen:
 Aus den Gleichungen (116) bis (121) werden die kinetischen Ströme $\tilde{v}_D$ und $\tilde{v}_O$ eliminiert. Diese ergeben dann die

Wechselstromanteile der Stromdichte für Durchtritt und Oxydation.

$$\begin{aligned}\tilde{j}_D &= zF \cdot \tilde{v}_D \\ \tilde{j}_O &= z'F \cdot \tilde{v}_O\end{aligned}\quad (126)$$

Die Gesamtstromdichte ist die Summe dieser beiden Zweigströme.

$$\tilde{j} = \tilde{j}_D + \tilde{j}_O \quad (127)$$

Der Quotient $\tilde{\epsilon}/(A \cdot \tilde{j})$ stellt dann unmittelbar die gesuchte Faradayimpedanz dar. Der fließende Wechselstrom lautet $\tilde{I} = A \cdot \tilde{j}$; A ist die Oberfläche der Elektrode.

Wir wollen uns damit begnügen, den Ausdruck für die Faraday-Impedanz für den gleichen Fall anzugeben, der schon in 4.3.3 angenommen wurde. Es wird vorausgesetzt, daß sich die Elektrode in anodischer Richtung weit weg vom Gleichgewicht befindet. Dafür spricht der fließende Gleichstrom von 1,4 mA bis 4,5 mA. Im total irreversiblen Fall laufen die Reaktionen nur in eine Richtung ab. Es gilt also:

$$\overleftarrow{v}_D = \overleftarrow{v} = \overleftarrow{v}_O = \overleftarrow{v}_A = 0 \quad (128)$$

Setzt man diese Bedingungen ein und berücksichtigt, daß auch hier Parallellzweige, die eine Warburgimpedanz enthalten, wegen der geringen Konzentration der entsprechenden Reaktionsprodukte vor der Oberfläche wegfallen ¹⁾, so erhält man unter der Berücksichtigung von (126) ²⁾:

$$\tilde{I}_D (R_D + Z_D) = \tilde{\epsilon} \quad (129)$$

$$\tilde{I}_O (R_O + Z_O) = Z_O \frac{z'}{z} \tilde{I}_D + \tilde{\epsilon} \quad (130)$$

1) Bei der Auswertung der Impedanzspektren im teilweise passiven Bereich (Abb.44) zeigte sich, daß Ersatzschaltbilder, die eine Warburgimpedanz enthalten, nicht zu einer befriedigenden Optimierung führen. Damit
(Fortsetzung nächste Seite)

Die Gleichung für $\tilde{v}_A$ fällt unter den oben genannten Annahmen vollständig weg.

Die Impedanzelemente sind nun gegeben durch ¹⁾:

$$R_D = \frac{RT}{z_F^2 \alpha_D \tilde{v}_D} \quad (131)$$

$$R_O = \frac{RT}{z_F^2 \alpha_O \tilde{v}_O} \quad (132)$$

$$Z_D = \frac{RT}{i \omega z_F^2 \Gamma (1 - \bar{\theta}) \alpha_D} \quad (133)$$

$$Z_O = \frac{RT}{i \omega z_F^2 \Gamma \bar{\theta}_M \alpha_O} \quad (134)$$

z'/z ist das Verhältnis der Ladungszahlen für Durchtrittsreaktion und Passivierungsreaktion. Gleichung (129) und (130) führen zu einer Parallelschaltung zweier Zweige. Der Zweig aus Gleichung (129) enthält einen Widerstand und eine Kapazität in Serie; in Gleichung (130) kommt neben dem Strom $\tilde{I}_O$ auch der Strom $\tilde{I}_D$ aus der Beziehung (129) vor. $\tilde{I}_D$ muß also aus (129) eliminiert und in (130) eingesetzt werden. Statt (130) erhält man dann:

$$\tilde{I}_O (R_O + Z_O) = \frac{z'}{z} \frac{Z_O}{R_D + Z_D} \tilde{\epsilon} + \tilde{\epsilon} \quad (135)$$

1) Vgl. Anm 1) auf S. 90

hat die Auswertung die theoretischen Überlegungen und Größenordnungsmäßigen Abschätzungen bestätigt.

2) Die Gleichung (129) und (130) vorausgehenden Rechnungen sind längerer Art aber leicht nachzuvollziehen. Sie gestalten sich ähnlich wie in 4.3.3.

Man sieht bereits an dieser Stelle, daß der Term $Z_O/(R_D + Z_D)$ das Frequenzverhalten einer Induktivität zeigt. Da der Term als Faktor vor der Wechselspannung $\tilde{\epsilon}$ steht hat er die Bedeutung einer Admittanz (reziproke Impedanz), wenn er noch aus Dimensionsgründen durch einen Widerstand dividiert wird. $1/(R_D/Z_O + Z_D/Z_O)$ ist aber die Admittanz einer Serienschaltung aus Induktivität und Widerstand (bis auf einen Faktor der Dimension $1/\Omega$).

An einem wesentlich einfacheren Mechanismus ist bereits erklärt worden /9/, unter welchen Umständen im Ersatzschaltbild eine Induktivität auftritt. Es müssen im wesentlichen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Es muß ein Teil des Gesamtstromes proportional zum Bedeckungsgrad sein ($I \sim \Theta$).
2. Die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades muß proportional zum Potential sein ($d\Theta/dt \sim \epsilon$).

Durch die Kombination beider Bedingungen erhält man eine Proportionalität zwischen der zeitlichen Änderung des Stromes und dem Potential ($dI/dt \sim \epsilon$); das entspricht aber dem Verhalten einer Induktivität.

In komplizierterer Form sind die oben genannten Bedingungen auch in den vorliegenden Gleichungen (116) bis (121) enthalten. Gleichung (118) enthält $\tilde{I}_O \sim \tilde{\Theta}_M$ bzw. $\tilde{I}_O \sim \tilde{\Theta}_P$ und Gleichung (120) und (121) enthalten $d\tilde{\Theta}/dt \sim \tilde{\epsilon}$ sowohl für $\tilde{\Theta}_M$ als auch für $\tilde{\Theta}_P$. Der Oxydationsstrom I_O ist für die Induktivität verantwortlich. Ohne ihn würde das induktive Verhalten der Elektrodenimpedanz verschwinden.

Um zur entgültigen Form der Faraday-Impedanz zu gelangen muß man noch einige Umformungen vornehmen. Gleichung (135) läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$\tilde{I}_O \left(\frac{R_O(R_D + Z_D)}{Z_O' + R_D + Z_D} + \frac{Z_O(R_D + Z_D)}{Z_O' + R_D + Z_D} \right) = \tilde{\epsilon} \quad (136)$$

Z'_0 bedeutet

$$Z'_0 = \frac{Z}{Z'} Z_0 \quad (137)$$

Um einen Impedanzausdruck zu erhalten, der sich in ein Schaltbild umsetzen läßt, wird der erste Term in der Klammer in Gleichung (136) mit R_0/Z'_0 und der zweite Term mit Z_0/Z'_0 erweitert. Man definiert dann neue Schaltelemente Z_L , R , R'_D und Z'_D .

$$Z_L = \frac{RT \Gamma \bar{\Theta}_M}{zz' F^2 \alpha_D \vec{v}_D \vec{v}_0} i\omega \quad (138)$$

Z_L stellt eine Induktanz dar, deren Induktivität sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$L = \frac{RT \Gamma \bar{\Theta}_M}{Azz' F^2 \alpha_D \vec{v}_D \vec{v}_0} \quad (139)$$

Die Oberfläche A der Elektrode wurde wieder eingesetzt, vgl. Anm. 1) S. 94.

$$R = \frac{RT \bar{\Theta}_M}{zz' F^2 (1 - \bar{\Theta}) \alpha_D \vec{v}_0} \quad (140)$$

$$R'_D = \frac{RT}{zz' F^2 \alpha_D \vec{v}_D} = \frac{Z}{Z'} R_D \quad (141)$$

$$Z'_D = \frac{RT}{zz' F^2 (1 - \bar{\Theta}) \alpha_D i\omega} = \frac{Z}{Z'} Z_D \quad (142)$$

Im Stromzweig für $\tilde{I}_0$ kommen die kinetischen Parameter für Durchtritt und Passivierung gemischt vor. Verliefe die Passivierung ohne Ladungsübergang ($z' = 0$), so wären alle Impedanzbeträge im Stromzweig für $\tilde{I}_0$ unendlich groß, was bedeuten würde, daß dieser Zweig und damit die Induktivität wegfallen würde.

Die Faraday-Impedanz des Mechanismus aus Gleichung (136) und (129) setzt sich aus zwei Parallelzweigen zusammen.

$$Z_F^O = \frac{R_O(Z_L + R)}{R_O + Z_L + R} + \frac{Z_O(R_D' + Z_D')}{Z_O + R_D' + Z_D'} \quad (143)$$

stellt den Parallelzweig des Oxydationsstromes und

$$Z_F^D = R_D + Z_D \quad (144)$$

stellt den Parallelzweig des Durchtrittsstromes dar.
Die gesamte Faraday-Impedanz lautet dann:

$$Z_F = \frac{1}{\frac{1}{Z_F^O} + \frac{1}{Z_F^D}} \quad (145)$$

Sie läßt sich sofort in ein Schaltbild umsetzen, das in Abb. 47 dargestellt ist.

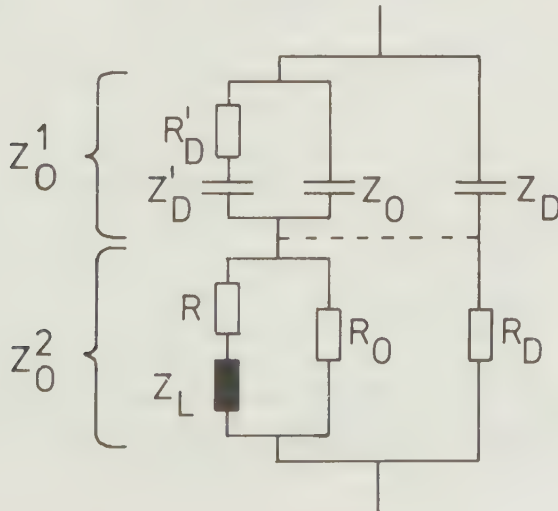


Abb. 47 Schaltbild für die Faraday-Impedanz zum Mechanismus von S. 100.

Wie läßt sich nun das theoretisch gefundene Schaltbild (Abb.47) mit dem experimentell gefundenen (Abb.45) in Übereinstimmung bringen? Betrachtet man die Quotienten Z_0^1/Z_0^2 und Z_D/R_D , so stellt man fest, daß sich die Teilimpedanz Z_0^1 zur Teilimpedanz Z_0^2 (siehe Abb.47) unter bestimmten Voraussetzungen so verhält wie Z_D zu R_D . Es gilt nämlich:

$$Z_0^1/Z_0^2 = Z_0/R_0 = \exp\left(\frac{\alpha_0 z'^F}{RT} \bar{\epsilon}\right)/(i\omega\Gamma) \quad (146)$$

$$Z_D/R_D = \exp\left(\frac{\alpha_D z^F}{RT} \bar{\epsilon}\right)/(i\omega\Gamma) \quad (147)$$

Der Quotient von Gleichung (146) und (147) ergibt:

$$(Z_0^1 \cdot R_D)/(Z_0^2 \cdot Z_D) = \exp\left(\frac{\alpha_0 z' - \alpha_D z}{RT} F \bar{\epsilon}\right) \quad (148)$$

Das Verhältnis (148) ist exakt gleich 1, wenn gilt

$$\alpha_0 z' - \alpha_D z = 0 \text{ oder } \alpha_0/\alpha_D = z/z' \quad (149)$$

Auch wenn (149) nicht exakt erfüllt ist, kann man davon ausgehen, daß sich Z_0^1 zu Z_0^2 ungefähr wie Z_D zu R_D verhält.

Falls nun (149) gültig ist, kann man die in Abb.47 gestrichelt eingezeichnete Verbindungsleitung durchziehen. Allgemein sind die beiden Schaltbilder in Abb.48 nämlich äquivalent, wenn gilt:

$$Z_1/Z_2 = Z_2/Z_3 \quad ^1) \quad (150)$$

- 1) Setzt man $Z_1 = a Z_2$ und $Z_3 = a Z_4$, so kann man leicht zeigen, daß die beiden Impedanzen für die Schaltbilder in Abb.48 identisch sind.

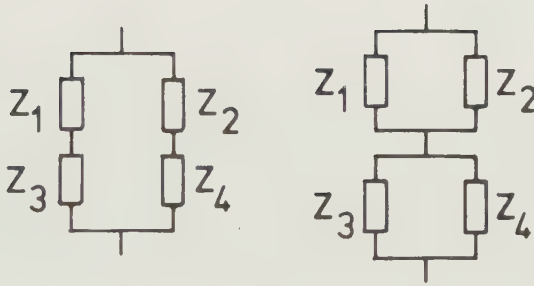


Abb. 48 Äquivalente Schaltbilder, falls $Z_1/Z_3 = Z_2/Z_4$.

Man kann nun in Abb. 47 die Impedanzen $R_D^i + Z_D^i$, Z_O und Z_D zu einer Teilimpedanz zusammenfassen und in Serie schalten zur Teilimpedanz, die aus R , Z_L , R_O und R_D besteht. Der im experimentell gefundenen Schaltbild mit R_D (ab jetzt R_D^{exp}) bezeichnete Widerstand ist dann eine Parallelschaltung aus R_O und R_D . Es gilt:

$$R_D^{\text{exp}} = \frac{1}{\frac{1}{R_O} + \frac{1}{R_D}} \quad (151)$$

R_D^{exp} liegt in der Größenordnung von 200Ω . Damit liegen R_D und R_O in der Größenordnung zwischen 200Ω und ∞ . Der Widerstand R entspricht jeweils den Widerständen R_1 bzw. R_2 oder R_3 . R hat einen Wert von ca. 150Ω . Z_L enthält die experimentell gefundene Induktivität. L liegt in der Größenordnung von 1 H bis 2 H .

Nach Gleichung (139) hängt die Induktivität mit den fließenden Gleichströmen I_D und I_O in anodischer Richtung zusammen. Es gilt:

$$L = \frac{RT \bar{\Theta}_M \Gamma A}{\vec{I}_D \vec{I}_O \alpha_D} \quad (152)$$

Der Messung zugänglich ist allerdings nur die Summe der Ströme $\vec{I}_D + \vec{I}_O$. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen L und $\vec{I}$ kann deshalb nicht hergeleitet werden. Es muß jedoch anhand der Meßreihen feststellbar sein, daß L mit zunehmendem Strom $\vec{I}$ kleiner wird. Die gemessenen Impedanzspektren zeigen dies deutlich (siehe Abb.44 und Tab.12) und bestätigen damit die kinetischen Ansätze und die Vorstellungen vom Zustandekommen der Induktivität.

Der Wert für die Induktivitäten in den Ersatzschaltbildern elektrochemischer Systeme erscheint im Vergleich zu den Induktivitäten der Elektrotechnik sehr hoch. Er ist jedoch ähnlich dem großen Wert für die Adsorptionskapazität durch die Größen der Elektrochemie auf die gefundenen Werte festgelegt. Nimmt man $\vec{I}_D = \vec{I}_O = 1 \text{ mA}$, $\Gamma = 0,5 \cdot 10^{-19} \text{ Mol/cm}^2$, $\alpha_D = \bar{\Theta}_M = 0,5$ und $T = 300^\circ \text{K}$ an, so erhält man für L nach (152) einen Wert von $L = 1,25 \text{ H}$. Ein Wert, der mit den Größenordnungen der experimentellen Zahlen in Einklang steht.

Ungeklärt ist noch die Zusammensetzung der Kapazität C_{ad} . Z_{ad} ist nach der Theorie eigentlich der Impedanzkomplex bestehend aus der Parallelschaltung von $R_D' + Z_D'$, Z_O und Z_D . Da sich C_{ad} erst im Frequenzbereich $f \leq 10 \text{ Hz}$, also an der Grenze des Meßbereiches bemerkbar macht, werden zunächst nur die Zweigimpedanzen Z_O und Z_D erfaßt. Das ergibt aber als Parallelschaltung zweier Kapazitäten eine reine Kapazität. Der Impedanzbetrag der einzelnen Zweige Z_O und Z_D liegt bei 120Ω und größeren Werten, während der Impedanzbetrag von $Z_D' + R_D'$ bei ca. 300Ω bis $1 \text{ k}\Omega$ und größeren Werten liegt.

$Z_{ad} = 1/(i\omega C_{ad})$ ist also gegeben durch:

$$Z_{ad} = \frac{1}{\frac{1}{Z_0} + \frac{1}{Z_D}} \quad (153)$$

Damit ist erklärt, warum im Schaltbild in Serie zu den übrigen Schaltelementen der Faraday-Impedanz eine Adsorptionskapazität auftritt.

Ein letzter Gesichtspunkt, der noch beim Vergleich von experimentellem und theoretischem Ersatzschaltbild auffällt, sind die parallelliegenden RL-Glieder. Sie erwiesen sich als notwendig, um die experimentellen Kurven durch Optimierung der Parameter der Ersatzschaltung nachzubilden. Eine gängige Erklärung für das Auftreten von Parallelzweigen gleicher Schaltelementkombination aber verschiedener Zeitkonstante ist die Heterogenität der Elektrodenoberfläche. An ihr findet gleichzeitig Passivierung, Metallauflösung und Korrosion statt. Bei Passivierungsvorgängen auf polykristallinem Untergrund sind Heterogenitäten der Oberfläche nicht ausgeschlossen und führen zur inhomogenen Verteilung der Ströme I_D und I_0 . Ähnliche Annahmen vertraten W. Beyer /9/ bei der Berechnung der Impedanz von Deckschichtelektroden mit Poren und K. Vetter /68/ bei der Erklärung der Diffusionspolarisation bei örtlich variabler Austauschstromdichte. Für jeden Bezirk der Oberfläche gilt also lokal ein Schaltbild wie es in Abb. 47 dargestellt ist. Das Schaltbild für die Gesamtimpedanz ist dann eine Parallelschaltung der einzelnen lokalen Schaltbilder.

Das Experiment zeigt, daß man alle Adsorptionskapazitäten und alle Durchtrittswiderstände R_D^{exp} zu einer mittleren Kapazität bzw. einem mittleren Durchtrittswiderstand vereinigen kann. Die RL-Schaltung muß dagegen zur befriedigenden Optimierung mindestens drei mal mit entsprechenden Zeitkonstanten parallel zueinander liegen.

Fügt man nun dem theoretischen Schaltbild noch die Deckschichtimpedanz und den Widerstand des Lösungsmittels hinzu, so ist die Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Ersatzschaltbild erreicht.

Zusammenfassung:

Befindet sich die Elektrode im Bereich der teilweisen Passivität, so treten bei tiefen Frequenzen in den Impedanzspektren positive Phasenwinkel auf. Sie können durch eine Induktivität im Ersatzschaltbild beschrieben werden. In Serie zur Induktivität liegt eine Adsorptionskapazität, die beweist, daß wie im aktiven Bereich ein Durchtritt von Metallionen vorhanden sein muß, der zunächst in einen Adsorptionszustand führt. Ein Teil der Metallionen tritt in die Lösung über; dem entspricht der Durchtrittswiderstand R_D (vgl. Abb. 45). Die übrigen Ti^{Z+} -Ionen reagieren mit H_2O zu TiO_2 und ändern damit die Bedeckung der Oberfläche durch eine Passivschicht. Der passive Anteil der Oberfläche pulsiert im Takt der angelegten Wechselspannung. Der zugehörige Passivierungsstrom besitzt einen periodischen Teil, der dann zu einem induktiven Verhalten führt. Setzt man die Reaktionen in kinetische Gleichungen um, so kommt unter einigen Annahmen auf theoretischem Weg zum Ersatzschaltbild für die Faraday-Impedanz des Systems.

4.4 Messungen während des aktiv-passiv-Übergangs

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie sich die Impedanzspektren verändern, wenn das Metall Titan vom aktiven in den passiven Zustand übergeht. Aus den vorhergehenden Untersuchungen sind typische Spektren für das aktive und passive Gebiet der Elektrode bekannt. Die in $1N\ NH_4F$ angestellten Untersuchungen sollen aufklären, wie die beiden Kurventypen ineinander übergehen.

Um eine ausreichende Passivierung zu erhalten, wurde als Elektrolyt $1n\text{ NH}_4\text{F}$ verwendet. In $1n\text{ NH}_4\text{F}$ zeigt die Elektrode sowohl einen deutlichen aktiven Bereich ($i_{\max} \approx 0,7\text{ mA}$), als auch ein passives Gebiet ($i_{\text{pas}} \approx 0,1\text{ mA}$). Die Stromstärke hängt von der Dicke der abgelagerten Deckschicht ab (siehe Abb.28).

Abb.49 zeigt drei Spektren des Systems $\text{Ti}/1n\text{ NH}_4\text{F}$.

Kurve 1 ist im aktiven Zustand der Elektrode aufgenommen. Bei Kurve 2 befindet sich das Metall gerade im passiven Bereich und Kurve 3 ergab sich, nachdem durch längeres anodisches Polarisieren eine gewisse Schichtdicke erreicht war. Die Schichtdicke nimmt also bei der Meßreihe stetig zu.

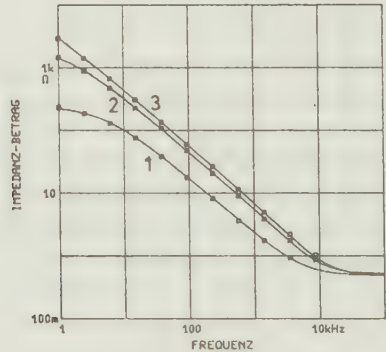
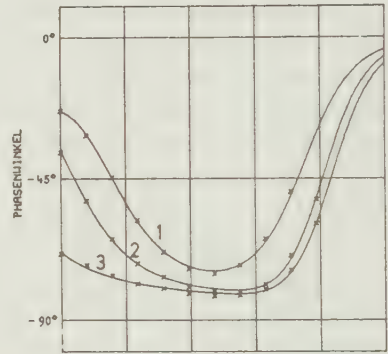
Kurve 1 entspricht mehr dem Kurventyp für eine aktive Elektrode. Das Ersatzschaltbild enthält auch, wie man es im aktiven Bereich erwartet (siehe 4.3.2 u. Abb.50), eine Adsorptionskapazität. Allerdings macht sich auch hier die Deckschicht bemerkbar. Sie wird im Schaltbild durch den Young-Verlust-Kondensator (19) repräsentiert. Im Elektrolyt $1n\text{ NH}_4\text{F}$ ist die Deckschicht so beschaffen, daß der Näherungsausdruck (1) bzw. (37) nicht mehr genügt, um die gemessenen Kurven ausreichend wiederzugeben. Über den Grund dafür wurde bereits in 2.6 Beispiel 4 berichtet. Kurve 2 zeigt ein flaches geneigtes Plateau in der Phasenwinkelkurve. Die Impedanz enthält nun mehr kapazitive Anteile und die aktive Auflösung ist so weit zurückgegangen, daß die Adsorptionskapazität verschwunden ist (vgl. Tab.13 und Abb.51) und der Parallelwiderstand als Schichtwiderstand interpretiert werden kann. Kurve 3 entspricht dem Typ der Impedanzkurve im passiven Bereich der Elektrode. Auch hier benötigt man zur Optimierung den Young-Verlust-Kondensator,

der in der gewählten Darstellung des Phasenwinkels (siehe Abb.25) im Unterschied zum Verlustkondensator einen flach abfallenden Kurvenverlauf zeigt.

Abb.49 Impedanzspektren des Systems $\text{Ti}/1\text{n NH}_4\text{F}$.
Kurve 1: $\epsilon = -0.55 \text{ V}$ (gegen $\text{H}_2/1\text{n NH}_4\text{F}$), $I = 0.1 \text{ mA}$.

Kurve 2: $\epsilon = 0 \text{ V}$,
 $I = 40 \mu\text{A}$.

Kurve 3: $\epsilon = 0.05 \text{ V}$,
 $I = 7.5 \mu\text{A}$ (nach Ladungsdurchgang von 3 mCb)



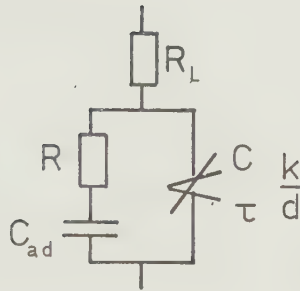


Abb.50 Ersatzschaltbild für das System $Ti/1n NH_4F$ im aktiven Zustand.

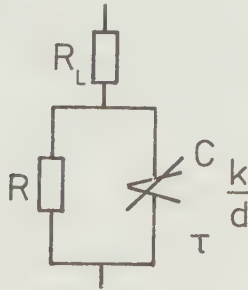


Abb.51 Ersatzschaltbild für das System $Ti/1n NH_4F$ im passiven Zustand.

Tabelle 13 zeigt die Werte der einzelnen Schaltelemente bzw. Parameter der Ersatzschaltungen in Abb.50 und Abb.51.

Tab.13 Werte der Parameter in Abb.50 bzw.51.

Kurven-Nr.	C/ μ F	k/d	$\tau \cdot 10^6$ /s	R/ Ω	C _{Ad} / mF	R _L / Ω
1	710	0.06	0.47	277	3.42	0.48
2	324	0.09	130	2380	-	0.50
3	279	0.08	110	32200	-	0.49

Vergleicht man den Parameter τ für das vorliegende System mit dem Parameter τ aus Tab.2 so stellt man fest, daß er um etwa 4 Zehnerpotenzen größer ist, als er sein dürfte, um beim gegebenen k/d-Wert einen waagrechten Phasenwinkelverlauf zu gewährleisten (vgl. Abb.9,10 Kurve 1 und Tab.2). Der schräge Abfall der Phasenwinkelkurve ist also hier nicht durch den zu großen Parameter k/d verursacht (siehe Abb.9,10 Kurve 2 u. Tab.2), sondern ist eine Folge des großen τ -Wertes. Da τ durch $\tau = \epsilon_o \epsilon_r \rho_o$ gegeben ist, scheint die Deckschicht an der Phasengrenze Metall/Oxid einen höheren spezifischen Widerstand zu besitzen, als es bei Schichten in anderen Lösungen der Fall war.

Die übrigen Schaltelemente C,R verhalten sich so, wie es bei einer Zunahmen der Schichtdicke üblich ist.

Zusammenfassung:

Die Impedanzspektren des Systems Ti/1n NH₄F zeigen, wie sich die Kurvenformen (vor allem beim Phasenwinkel) beim Übergang vom aktiven in den passiven Bereich typisch verändern. Im Unterschied zu den Messungen z.B. am System Ti/HCOOH (Abb.11) oder Al/1n NaClO₄ (Abb.13)

genügt der Näherungsausdruck (37) für die Beschreibung der Deckschichtimpedanz nicht mehr, sondern es muß wegen des großen Parameters $\tau \approx 10^{-4}$ s die exakte Young-Impedanz herangezogen werden.

5. Zusammenfassung

Die Impedanz einer isolierenden Deckschicht läßt sich in einem Ersatzschaltbild nicht durch einen Kondensator wiedergeben. Bei Gleichspannung verhalten sich die in dieser Arbeit betrachteten isolierenden Deckschichten zwar wie Nichtleiter, legt man jedoch Wechselspannung an, so treten in der Deckschicht Verlustströme auf. Die beweglichen Ladungsträger in der Schicht werden durch die nichtstöchiometrische, ortsabhängige Zusammensetzung der Schicht erzeugt. Hierdurch wird ein Leitfähigkeitsgradient verursacht. Im ersten Teil der Arbeit werden verschiedene Modelle für diesen Leitfähigkeitsgradienten diskutiert und die zugehörigen Impedanzfunktionen berechnet. Am erfolgreichsten für die weiteren Betrachtungen erweist sich das Modell von Young (siehe 2.3 und 2.4). Neben dem exakten Ausdruck für die Young-Impedanz wird ein Näherungsausdruck abgeleitet, der in den meisten Fällen die Schichtimpedanz ausreichend wiedergibt. Er besteht aus einer Parallelschaltung von Verlust-Kondensator (1) und Schichtwiderstand. Es wird also ein eigenes Schaltelement für die Impedanz der Deckschicht abgeleitet und physikalisch begründet.

Charakteristisch für die Schichtimpedanz ist der nahezu waagrecht verlaufende, jedoch deutlich gegenüber 90° verminderte Betrag des Phasenwinkels als Funktion der Frequenz. Schichtungen in der Deckschicht oder parallel verlaufende Reaktionen verändern dieses Bild.

Nach der Erläuterung der Meß- und Auswertemethode enthält Abschnitt 4 Impedanzmessungen an Titan in verschiedenen anorganischen und organischen Elektrolyten. Besonderheiten sind die dreigliedrige Struktur der Deckschicht in 1n H_2SO_4 , die großen Schichtdicken in $HCOOH$ und die Ersatzschaltbilder für Titan in korrosiven Medien im aktiven und teilweise passiven Bereich. In Abschnitt 4.3.3 wird das Schaltbild für die aktive Elektrode abgeleitet. Die Folgerung daraus ist, daß die Metallionen nach dem Durchtritt zunächst in einen Adsorptionszustand übergehen, in dem sie stark gebunden sind und dann erst in die Lösung diffundieren.

In korrosiven Medien tritt nur teilweise Passivierung auf. Die Impedanzspektren in diesem Bereich zeigen bei tiefen Frequenzen einen Bereich mit positiven Phasenwinkeln, die durch eine Induktivität im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden können. Die theoretische Ableitung des Ersatzschaltbildes zeigt, daß zum Strom der aktiven Auflösung des Metalls nun ein Passivierungsstrom hinzukommt, der dazu führt, daß ein Teil der Titanionen im Adsorptionszustand mit Wasser zu TiO_2 reagiert und damit Deckschicht bildet. Das Auftreten der Induktivität ist mit diesem Strom verknüpft.

Der Aktiv-Passiv-Übergang wurde am System $Ti/1n NH_4F$ studiert. In diesem Medium ist die Deckschicht so geartet, daß der Näherungsausdruck aus Abschnitt 2.5 für die Beschreibung der Schichtimpedanz versagt und der exakte Ausdruck aus 2.3.2 herangezogen werden muß.

Deckschichtsysteme können sehr vielfältiger Natur sein. Ihr elektrisches Verhalten im Hinblick auf Impedanzmessungen kann jedoch durch ein oder zwei Schaltelemente mit insgesamt höchstens drei Parametern angegeben werden.

Hat man die Schichtimpedanz so in den Griff bekommen, so lassen sich andere Impedanzanteile, die interessanten Parallelvorgängen angehören, separieren und gesondert untersuchen. In diesem Sinn ist die Kenntnis der Schichtimpedanz, abgesehen von der Untersuchung der Schicht selbst, ebenso nötig, wie die Kenntnis der Doppelschichtkapazität. Eigentlich hat die Deckschichtimpedanz die Doppelschichtimpedanz ersetzt, da es kaum deckschichtfreie Oberflächen gibt und da die Schichtimpedanz die Doppelschichtimpedanz als Spezialfall enthält.

Traditionsgemäß sollen in Ersatzschaltbildern nur Schaltelemente verwendet werden, die sich lückenlos physikalisch oder chemisch begründen lassen. Im Young-Verlust-Kondensator bzw. in seinem Näherungsausdruck, dem Verlust-Kondensator, ist ein neues Schaltelement zur Beschreibung von Schichtimpedanzen gefunden worden, das über das untersuchte Metall Titan hinaus bei der Untersuchung vieler deckschichtbildender Metalle eine wichtige Rolle spielen wird.

Liste der verwendeten Symbole

a	Parameter im Woods-Saxon-Modell
A	Inhalt der Elektrodenoberfläche
A_d	Impedanzparameter in der Warburgimpedanz
BE	Bezugsselektrode
b	Parameter im Modell von Sotnikov
C	Kapazität
C^*	Parameter in der Verlust-Kapazität
C_{ad}	Adsorptionskapazität
C_s	Schichtkapazität
c_o	Gleichgewichtskonzentration vor der Elektrodenoberfläche
$\bar{c}$	Konzentration im Gleichstromfall
$\tilde{c}$	Periodischer Anteil der Konzentration
d	Schichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
f	Frequenz
F	Faradaykonstante
G_2	Gestaltfunktion für die spezifische Leitfähigkeit
G_1	Gestaltfunktion für die relative Dielektrizitätskonstante
i	Imaginäre Einheit
$I_ =$	Bei der Messung fließender Gleichstrom
$\tilde{I}$	Wechselstromanteil
I_D	Durchtrittsstrom
$\tilde{I}_D$	Periodischer Anteil des Durchtrittsstromes
I_O	Passivierungsstrom
$\tilde{I}_O$	Periodischer Anteil des Passivierungsstromes
j	Stromdichte
$\tilde{j}$	Periodischer Anteil der Stromdichte

k	Halbwertsbreite der Ladungsträgerdichte
$\vec{k}, \overleftarrow{k}$	Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption, Desorption
$\vec{k}_A, \overleftarrow{k}_A$	Geschwindigkeitskonstante für die Auflösung der Deckschicht
K	Quotient aus $\overleftarrow{k}$ und $\vec{k}$
L	Induktivität
n	Dichte der Ladungsträger
p	Parameter im Verlustkondensator
R	Ohmscher Widerstand, Resistanz, Realteil der Impedanz
R_D	Durchtrittswiderstand
R_D^{exp}	Experimentell gemessener Durchtrittswiderstand
R_L	Widerstand des Lösungsmittels
R_s	Schichtwiderstand
R_O	Widerstand im Passivierungsweig der Gesamtimpedanz
RT	Gaskonstante mal absolute Temperatur
t	Zeit
T	Absolute Temperatur
U	Spannung (bezogen auf die Impedanzmeßapparatur)
v_D	Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion
$\tilde{v}_D$	Periodischer Anteil von v_D
v	Geschwindigkeit der Adsorption
$\tilde{v}$	Periodischer Anteil von v
v_O	Geschwindigkeit der Passivierungsreaktion
$\tilde{v}_O$	Periodischer Anteil von v_O
v_A	Geschwindigkeit der Deckschichtauflösung
$\tilde{v}_A$	Periodischer Anteil von v_A
X	Reaktanz, imaginärer Anteil der Impedanz
z, z'	Ladungszahl

Z	Impedanz
Z_{ad}	Adsorptionsimpedanz
Z_D	Kapazitätanz im Zusammenhang mit der Durchtrittsreaktion
Z_O	Kapazitätanz im Zusammenhang mit dem Passivierungsstrom
Z_L	Impedanz der Induktivität
Z_F	Faraday-Impedanz
α	Durchtrittsfaktor
α_D	Durchtrittsfaktor für die Durchtrittsreaktion
α_O	Durchtrittsfaktor für die Passivierungsreaktion
δ	Parameter im Modell von Sotnikov
Γ	Sättigungskonzentration an der Oberfläche
$\xi_{=}$	Gleichspannung relativ zur Bezugselektrode
$\tilde{\xi}$	Wechselspannungskomponente des Potentials
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_o	Absolute Dielektrizitätskonstante
$\bar{\epsilon}_r$	Mittelwert von ϵ_r
$\theta, \bar{\theta}, \tilde{\theta}$	Bedeckungsgrad
θ_D	Bedeckungsgrad für die Adsorptionsprodukte
θ_P	Bedeckungsgrad für den passiven Teil der Oberfläche
μ	Beweglichkeit der Ladungsträger in der Schicht
ξ	Verzerrte Ortskoordinate
ϱ	Spezifischer Widerstand
$\bar{\varrho}$	Mittelwert von
σ	Spezifische Leitfähigkeit
$\bar{\sigma}$	Mittelwert von
τ	Zeitkonstante
ψ	Phasenwinkel
ω	Kreisfrequenz

Literaturverzeichnis

- /1/ F. Richter , Dissertation Erlangen 1979
- /2/ J. Clavilier u. R. Pineaux, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 260 (1965) S. 891
- /3/ A. Ward, A. Damjanovic, E. Gray u. M. O'Ieu, J. electrochem. Soc. 123, 1599 (1976)
- /4/ B.E. Conway u. S. Gottesfeld, Trans. Faraday Soc. 69, 1090 (1973)
- /5/ A.I. Sotnikov, G.I. Savina, N.K. Dehemilev u. N.S. Smirnov, Elektrokimiya 9, 121 (1973)
- /6/ I. Horkans u. M.W. Sheifer, J. electrochem. Soc. 124, 1202 (1977)
- /7/ L. Young, Trans. Faraday Soc. 51, 1250 (1955)
L. Young, "Anodic Oxide Films", Academic Press
London, New York 1961 S. 253 - 267
- /8/ H. Göhr u. W. Meißner, Z. physik. Chem. NF 93, 217 (1974)
- /9/ W. Beyer, Dissertation Erlangen 1976
- /10/ D. Franz, Dissertation Erlangen 1962
D. Franz u. H. Göhr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 680 (1963)
- /11/ B. Rivolta, Met. ital. 50, 173, 255 (1958)
- /12/ R. Kaus, Dissertation Erlangen 1979
- /13/ K. Mund, unveröffentlicht
- /14/ W. Meißner Dissertation Erlangen 1973
- /15/ M. Stern u. H. Wissenberg, J. electrochem. Soc. 106, 755 (1959)
- /16/ R. Gassen Diplomarbeit Erlangen 1977

- /17/ W.G. Burghers, A. Claassen u. J. Zernike, Z. Phys. 74, 593 (1932)
- /18/ A.R. Figott, H. Leckie u. L.L. Shreir, Corrosion Science 5, 177 (1965)
- /19/ L. Singheiser u. W. Auer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81, 1167 (1977)
- /20/ H. Göhr u. E. Lange, Z. Elektrochem. 61, 1291 (1957)
- /21/ K.J. Vetter, Z. Elektrochem. 62, 642 (1958)
- /22/ F. Huber, J. electrochem. Soc. 110, 846 (1963)
F. Huber u. M. Rottersman, J. Appl. Phys. 33, 3385 (1962)
- /23/ H.-J. Engell, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 905 (1956)
- /24/ D. Franz, K. Nagel, H.G. Weidinger u. E. Lange, Naturwissenschaften 49, 154 (1962)
K. Hauffe Ergebn. exakt. Naturwiss. 25, 237 (1951)
- /25/ W. Faatsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 922 (1975)
- /26/ J.W.A. Scholte u. W.Ch. van Geel, Philips Res. Rep. 8, 47 (1953)
- /27/ T. Sasaki, J. Phys. Chem. Solids 13, 177 (1960)
- /28/ K. Huber, Helv. Chim. Acta 26, 1037 (1953); 1443 (1954)
- /29/ Gmelin, System Nr. 41, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962)
- /30/ C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", R. Oldenburg Verlag München, Wien 1969
- /31/ T. Mayer-Kuckuck, "Physik der Atomkerne", B.G. Teubner Stuttgart 1970
- /32/ H. Göhr u. E. Lange, Z. Elektrochem 61, 1291 (1957)
- /33/ K. Hauffe, "Oxydation von Metallen und Metallegierungen", Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956 S. 145
- /34/ I. Hayashi, private Mitteilung

- /35/ H. Göhr u. W. Beyer, unveröffentlicht
- /36/ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148, 183, 1473
- /37/ M. Wien, Wied. Ann. 58, 27 (1896)
- /38/ E. Warburg, Wied. Ann. 67, 493 (1899)
- /39/ J.E.B. Randles, "Electrode Processes", Discuss.
Faraday Soc. 1, 11 (1947)
- /40/ B.E. Ershler, Discuss. Faraday Soc. 1, 269 (1947)
- /41/ H. Gerischer, Z. physik. Chem. 198, 286 (1951)
Z. physik. Chem. 55, 201 (1952)
H. Gerischer u. K.J. Vetter, Z. physik. Chem. 197,
92 (1951)
- /42/ K.J. Vetter, Z. physik. Chem. 199, 285 (1952)
- /43/ D.C. Grahame, J. electrochem. Soc. 99, C 370 (1952)
- /44/ I. Epelboin u. M. Keddam, J. electrochem. Soc. 117,
1052 (1970)
M.M.-L. Boyer, I. Epelboin u. M. Keddam, Electrochim.
Acta 11, 221 (1966)
- /45/ C.A. Schiller Diplomarbeit Erlangen 1973
- /46/ H. Göhr, unveröffentlicht
- /47/ H. Göhr, unveröffentlicht
- /48/ S.R. de Groot u. P. Mazur, "Grundlagen der Thermo-
dynamik irreversibler Prozesse", BI Mannheim, Zürich
1961
- /49/ I.N. Bronstein u. K.A. Semendjajew, "Taschenbuch der
Mathematik", Verlag Harri Deutsch Zürich, Frankfurt/Main
1968 S. 346
- /50/ R. Unbehauen, "Systemtheorie - Eine Einführung für
Ingenieure" R. Oldenbourg Verlag München, Wien 1971
S. 180 - 193
- /51/ J.H. Bartlett u. J. Stephanson, J. electrochem. Soc. 99,
504 (1952)

- /52/ U.F. Franck, Z. physik. Chem. NF 3, 183 (1955)
- /53/ E.G. Kuznetsova, T.J. Borisova u. V.I. Veselovski, Elektrokimiya 4, 167 (1968)
- /54/ N.L. Tomashov u. R.M. Altovskii, "Corrosion and Protection of Titanium", Gos. Nauchnotekhnich. Izd-vo Mashinostr. Lit., Moscow (1963)
- Tödt, "Korrosion und Korrosionsschutz", De Gruyter-Verlag Berlin 1955 S. 376 ff.
- /55/ I.A. Ammar u. I. Kamal, Electrochimica Acta 16, 1539, 1555 (1971)
- /56/ S. Dramov. Galvanotechnik 66, 317 (1975)
- /57/ G. Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie" Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1972
- /58/ W. Paatsch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 895 (1973)
- /59/ E. Brauer u. E. Naun, Werkstoffe und Korrosion 20,8, 676 (1969)
- /60/ O. Rüdiger u. W.R. Fischer, Z. Elektrochem. 62, 803 (1958)
- /61/ F.A. Cotton u. G. Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967
- /62/ T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Z. physik. Chem. 150 A, 203 (1930)
- /63/ J.A.V. Butler, Trans. Faraday Soc. 28, 379 (1932)
- /64/ F. Krüger, Z. physik. Chem. 45, 1 (1903)
- /65/ H. Gerischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 98 (1951)
- /66/ K.-J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag Berlin (1961) S. 329 ff.
- /67/ H. Göhr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77, 852 (1973)
- P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetiks", New York 1966 S. 82 - 87
- /68/ K.-J. Vetter, Z. physik. Chem. 199, 300 (1952)

Lebenslauf

Norbert M ü l l e r

- 1949 Geboren am 30. Juni 1949 in Bamberg als Sohn
des Oberamtsrichters Johann Müller und seiner
Ehefrau Barbara geb. Seeber
- 1955 - 1959 Besuch der Volksschule in Bamberg
- 1959 - 1968 Schüler des Franz-Ludwig-Gymnasiums in Bamberg
- Juli 1968 Reifeprüfung
- 1968 - 1970 Wehrdienst in Roth und Feuchtwangen
- 1970 - 1975 Studium der Physik an der Universität
Erlangen-Nürnberg
- Juli 1975 Diplom-Hauptprüfung
- 1975 - 1977 Studium der Fächer Mathematik und Physik
für das Lehramt an Gymnasien an der
Universität Erlangen-Nürnberg
- Juni 1977 Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt
an Gymnasien
- 1975 - 1979 Anfertigung einer Dissertation am Institut
für Physikalische Chemie I bei Prof. Dr.H.Göhr
- 1977 - 1979 Referendarzeit am Helene-Lange-Gymnasium in
Fürth/Bay.
- Juli 1979 Pädagogische Prüfung
- Sept. 1979 Ernennung zum Studienrat z.A. am Gymnasium
Obrasbach
- 6.8.1976 Eheschließung mit Mechtilde Müller geb. Götz
- 18.3.1978 Geburt des Sohnes Johannes Martin

